BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

SECHSTER BAND

ISOCYCLISCHE OXY-VERBINDUNGEN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1923

Mitarbeiter:

Georg Cohn
Cornelia Loria
Konrad Ilberg
Gregor Brillant
Friedrich Richter
Fritz Hoehn
Marie Stojanová

Am 25. Januar 1923 ist PAUL JACOBSON, mein hochverehrter langjähriger Arbeitsgefährte und Freund, verschieden. Bis in seine letzten Lebenstage hat er am Beilstein-Werk mitgearbeitet, das fast in gleichem Maße wie das MEYER-JACOBSONsche Lehrbuch der organischen Chemie als sein Lebenswerk bezeichnet werden kann.

Wohl alle Fachgenossen, die am Beilstein-Werk Interesse haben, werden bei der Kunde von JACOBSONS Tode gefragt haben: Wird es möglich sein, das Werk ohne JACOBSON ungestört fortzuführen? Wenn ich hoffe, daß mir und meinen bewährten Mitarbeitern dies gelingen wird, so bestärkt mich darin der Umstand, daß der Aufbau des ganzen Werkes von Anbeginn unter JACOBSONS eingehender Beratung und Mitarbeit festgestellt und die wichtigsten Entscheidungen während der Bearbeitung der bisher erschienenen Teile unter seiner Mitwirkung getroffen worden sind.

Auf die Unterstützung der Fachgenossen, welche die gelegentlichen Anfragen der Redaktion auf Grund ihrer besonderen Kenntnisse und Erfahrungen freundlichst beantwortet haben, darf wohl auch fernerhin gerechnet werden.

Berlin, im September 1923.

Bernhard Prager.

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

II. Oxy-Verbindungen.

(Alkohole, Phenole, Phenolalkohole.)

Seite

Nomenklatur der alicyclischen Oxy-Verbindungen und der aromatischen Oxy-Verbindungen (Phenole, aromatischen Alkohole und Phenolalkohole). . . . 1

Seite

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$ . . . 4
- Oxy-Verbindungen C_4H_8O (Cyclobutanol usw.) . . . 4
- Oxy-Verbindungen $C_5H_{10}O$ (Cyclopentanol usw.) . . . 5
- Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$ (Cyclohexanol usw.) . . . 5
- Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$ (z. B. Suberol, Hexahydrokresole, Hexahydrobenzylalkohol) . . . 10
- Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$ . . . 16
- Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$ (z. B. Dihydroisophorol, Pulenol, Camphelylalkohol) . . . 20
- Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$ (z. B. Tetrahydroeucarveol, Carvomenthole, Menthole, Dihydrofencholenalkohole, Thujamenthol, Campholalkohol, Tetrahydroisocampher, Dekanaphthenalkohole) . . . 24
- Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$ . . . 46
- Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$ usw. . . 47

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ . . . 48
- Cyclopentenol C_5H_8O . . . 48
- Cyclohexenole $C_6H_{10}O$ . . . 48
- Oxy-Verbindungen $C_7H_{12}O$ . . . 49
- Dimethylcyclohexenol $C_8H_{14}O$ . . . 50
- Oxy-Verbindungen $C_9H_{16}O$ (z. B. Camphorol, Campholytalkohole, Nopinol, Santenol, Camphenilol) . . . 50
- Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ (z. B. Dihydroeucarveol, Terpinenole, Terpineole, Dihydrocarveole, Isopulegol, Cyclogeraniol, Fencholenalkohole, Campholenalkohol, Dekahydronaphthole, Thujylalkohol, Sabinenhydrat, Homonopinol, Pinocampheole, Fenchylalkohole, Isofenchylalkohole, Borneole, Isoborneole, Methylcamphenilol, Camphenilylalkohol, Camphenhydrat, Dihydroteresantalol) . . . 54
- Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$ . . . 92
- Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$ usw. . . 94

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$ . . . 96
- Trimethylcyclohexadienol $C_9H_{14}O$ . . . 96
- Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ (z. B. Carveole, Limonenol, Sabinol, Pinocarveole, Myrtenol, „β-Isocampher", „Oxycamphen", Teresantalol, Anthemol, Pinenol) . . . 96
- Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$ . . . 101
- Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$ . . . 102
- Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$ . . . 103
- Cyclocitrylidentertiärbutylalkohol $C_{14}H_{24}O$ . . . 103
- Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ (z. B. „Sesquiterpenalkohole) usw. . . 103

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ . . . 107
- Phenol C_6H_6O . . . 110
- Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyverbindungen (z. B. Anisol, Phenetol, Diphenyläther, Äthylenglykoldiphenyläther, Glycerindiphenyläther) . . . 138
- Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxoverbindungen (z. B. Formaldehyddiphenylacetal, Phenoxyacetaldehyd) . . . 149
- Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren (z. B. Ameisensäurephenylester, Essigsäurephenylester, Kohlensäurediphenylester, Phenoxyessigsäure, Weinsäurediphenylester) . . . 152

	Seite
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Aminoalkoholen und Aminocarbonsäuren	172
Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Säuren (z. B. phenylschweflige Säure, Phenylschwefelsäure, Triphenylphosphit, Triphenylphosphat)	174
Fluor-Derivate des Phenols	183
Chlor-Derivate des Phenols	183
Brom-Derivate des Phenols	197
Jod-Derivate des Phenols	207
Nitroso-Derivate des Phenols	212
Nitro-Derivate des Phenols (z. B. Pikrinsäure)	213
Azido-Derivate des Phenols	293
Thiophenol	294
Funktionelle Derivate des Thiophenols (z. B. Methylphenylsulfid, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon, Formaldehyd-diphenylmercaptal, Phenylthio-acetal, Thioessigsäure-S-phenylester, Monothiokohlensäure-O.S-diphenylester, Dithiokohlensäure-S.S-diphenylester, Phenylthio-essigsäure, Phenylsulfon-essigsäure, Diphenyldisulfid, Diphenyldisulfoxyd, Diphenyldisulfon)	297
Substitutionsprodukte des Thiophenols	326
Selenophenol und seine Derivate	345
Derivate des Telluranalogons des Phenols	347
o-Kresol C_7H_8O und seine Derivate	349
m-Kresol und seine Derivate	379
p-Kresol und seine Derivate	389
Benzylalkohol und seine Derivate	428
Oxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$ (Äthylphenole, Phenyläthylalkohole, Xylenole)	470
Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$ (z. B. Propylphenole, Hydrozimtalkohol, Isopropylphenole, Pseudocumenol, Mesitol, Mesitylalkohol)	499
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$ (z. B. p-tert.-Butyl-phenol, Carvacrol, Thymol, Prehnitenol, Durenol)	522
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$	547
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$	551
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$	553
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$	554
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$ (z. B. Santalole)	555
Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{26}O$ usw.	558
5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$	560
Oxy-Verbindungen C_8H_8O (Oxystyrole)	560
Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$ (z. B. Anol, Zimtalkohol, Chavicol, Oxyhydrindene)	565
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$ (z. B. Tetrahydronaphthole)	575
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$	581
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$ usw.	582
6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$	587
Oxy-Verbindungen C_8H_6O	587
Oxy-Verbindungen C_9H_8O	587
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$	588
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$ usw.	589
7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$	596
α-Naphthol	596
Funktionelle Derivate des α-Naphthols	606
Substitutionsprodukte des α-Naphthols	611
Schwefelanalogon des α-Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen)	621
β-Naphthol	627
Funktionelle Derivate des β-Naphthols	640
Substitutionsprodukte des β-Naphthols	648
Schwefelanalogon des β-Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Selenverbindungen)	657
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$	664
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$ usw.	668
8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$	672
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$ (z. B. Oxydiphenyle)	672
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$ (z. B. Benzhydrol)	675
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$	682
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$ usw.	686
9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$	691
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O$ (z. B. Fluorenalkohol)	691
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$ (z. B. Oxystilbene, Dihydroanthrole, Dihydroanthranol)	692
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ usw.	699
10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$	702
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$ (z. B. Anthrole, Phenanthrole)	702
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$ usw.	708
11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$	710
12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$	711
Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O$	711
Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}O$	711
Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$ (z. B. Triphenylcarbinol)	712
Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$ usw.	721
13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$	725

	Seite
14. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O$	727
15. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-28}O$	729
16. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O$	730
17. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O$	733
18. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-34}O$	735
19. **Monooxy-Verbindung** $C_nH_{2n-36}O$	736
20. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-38}O$	736
21. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-40}O$	737
22. **Monooxy-Verbindung** $C_nH_{2n-42}O$	738
23. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-46}O$	738
24. **Monooxy-Verbindung** $C_nH_{2n-48}O$	739

B. Dioxy-Verbindungen.

	Seite
1. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n}O_2$	739
Dioxy-Verbindungen $C_5H_{10}O_2$	739
Dioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$ (z. B. Cyclohexandiole)	739
Dioxy-Verbindungen $C_7H_{14}O_2$	741
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$	742
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$	742
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_2$ (z. B. m-Menthandiole, p-Menthandiole)	743
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O_2$	750
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O_2$	751
2. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_2$	751
Santenglykol $C_9H_{16}O_2$	751
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. p-Menthendiole, „β-Naphthandiole", Sabinenglykol, β-Pinenglykol, Campherglykol, Camphenglykol)	751
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O_2$ usw.	755
3. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_2$	757
4. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_2$	759
Brenzcatechin $C_6H_6O_2$	759
Funktionelle Derivate des Brenzcatechins (z. B. Guajacol, Veratrol, Guätbol)	768
Substitutionsprodukte des Brenzcatechins	783
Schwefelanalogon des Brenzcatechins und seine Derivate	793
Resorcin	796
Funktionelle Derivate des Resorcins	813
Substitutionsprodukte des Resorcins	819
Schwefelanaloga des Resorcins und ihre Derivate	833
Hydrochinon	836
Funktionelle Derivate des Hydrochinons	843
Substitutionsprodukte des Hydrochinons	849
Schwefelanaloga des Hydrochinons und ihre Derivate	859
Derivate der Selenanaloga und Telluranaloga des Hydrochinons	869
Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$ (z. B. Isohomobrenzcatechin, Kresorcin, Hydrotoluchinon, Homobrenzcatechin, Orcin, Saligenin)	872
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$	902
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$	920
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$	942
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$	948
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$ usw.	950
5. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_2$	954
3.4-Dioxy-styrol $C_8H_8O_2$	954
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$ (z. B. 4-Propenyl-brenzcatechin und 4-Allyl-brenzcatechin nebst Derivaten wie Isoeugenol, Isochavibetol, Eugenol, Chavibetol	955
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ usw.	970
6. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_2$	974
7. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_2$	975
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$ (Dioxy-napthaline)	975
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$ usw.	987
8. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_2$	989
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$ (z. B. Dioxydiphenyle)	989
Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$ (z. B. Dioxydiphenylmethane)	994
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$ (z. B. Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin)	999
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$	1010
Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$ usw.	1013
9. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_2$	1021
Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$	1021
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$ (z. B. Dioxystilbene)	1022
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$ usw.	1027
10. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_2$	1031
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$ (z. B. Dioxyanthracene, Dioxyphenanthrene)	1031
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$ usw.	1037
11. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_2$	1040
12. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_2$	1041
Pyrenhydrochinon $C_{16}H_{10}O_2$	1041
Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2$	1041
Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$ (Dioxytriphenylmethane)	1041
Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$	1046
Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$ usw.	1048
13. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_2$	1049
14. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_2$	1051
Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$ (z. B. Dinaphthole)	1051
Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$ usw.	1053

Seite

15. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$** . 1055
16. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$** . 1056
    Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$ . . 1056
    Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O_2$ . . 1057
    Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$ usw. 1058
17. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$** . 1061
18. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$** . 1063
19. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$** . 1065
20. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$** . 1066
21. **Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_2$** . 1067
22. **Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_2$** . . 1067
23. **Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$** . 1067
24. **Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-54}O_2$** . 1068

C. Trioxy-Verbindungen.

1. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$** . . 1068
    Trioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_3$ (Cyclohexantriole) 1068
    Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_3$ (Menthantriole) 1068
2. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$** . 1070
3. **Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$** . . 1071
4. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$** . 1071
    Pyrogallol $C_6H_6O_3$ 1071
    Funktionelle Derivate des Pyrogallols 1081
    Substitutionsprodukte des Pyrogallols 1084
    Oxyhydrochinon nebst funktionellen Derivaten, Substitutionsprodukten und analogen Schwefelverbindungen 1087
    Phloroglucin 1092
    Funktionelle Derivate des Phloroglucins 1101
    Substitutionsprodukte des Phloroglucins 1104
    Schwefelanalogon des Phloroglucins und seine Derivate 1107
    Trioxy-Verbindungen $C_7H_8O_3$ (Trioxytoluole, Dioxybenzylalkohole) 1108
    Trioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$ . . 1113
    Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$ . . 1118
    Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$ usw. 1127
5. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$** . 1129
6. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$** . 1132
    Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$ (Trioxynaphthaline) usw. 1132
7. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$** . 1135
8. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$** . 1138
9. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$** . 1139
10. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$** . 1142
11. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$** . 1143
    Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$ (z. B. Trioxytriphenylmethane). 1143
    Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3$ usw. 1146
12. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$** . 1149
13. **Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_3$** . 1149
14. **Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$** 1150
15. **Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_3$** . 1150
16. **Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_3$** . 1150

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$** . 1151
    Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_4$ (Cyclohexantetrole) 1151
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_4$ (Menthantetrole) 1151
2. **Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_4$** . 1153
3. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$** 1153
    Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_6O_4$ (Tetraoxybenzole) 1153
    Tetraoxy-Verbindungen $C_7H_8O_4$. 1158
    Tetraoxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_4$ usw. 1159
4. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$** 1161
5. **Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$**. 1162
6. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$** 1162
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$ (Tetraoxynaphthaline) 1162
7. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$** 1163
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_4$ (z. B. Diresorcine, Dibrenzcatechin) 1163
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_4$ (Tetraoxydiphenylmethane) . . 1166
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_4$ (z. B. Tetraoxydibenzyle) . . . 1167
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_4$ usw. 1173
8. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$** 1174
9. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$** 1176
10. **Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_4$** 1178
11. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$** 1178
    Tetraoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_4$ (Tetraoxytriphenylmethane) usw. 1178
12. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$** 1181
13. **Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$**. 1182
14. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$** 1182
15. **Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4$** 1183
16. **Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-72}O_4$** 1185

Seite

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. **Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$** . 1186
   Cyclohexanpentole-(1.2.3.4.5)
   $C_6H_{12}O_5$ (z. B. Quercit) 1186
2. **Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_5$** . 1189
   Pentaoxybenzol $C_6H_6O_5$ 1189
3. **Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_5$** 1189
4. **Pentaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-14}O_5$ 1189
5. **Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_5$** 1191
6. **Pentaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-18}O_5$ 1191
7. **Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_5$** 1191
8. **Pentaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-22}O_5$ 1192

F. Hexaoxy-Verbindungen.

1. **Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$** . 1192
   Cyclohexanhexole-(1.2.3.4.5.6)
   $C_6H_{12}O_6$ (z. B. Inosit, Scyllit) 1192
2. **Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_6$** . 1198
   Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$ 1199
3. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-14}O_6$ 1199
   Hexaoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_6$
   (Hexaoxydiphenyle) 1199
   Hexaoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_6$
   usw.. 1202
4. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-16}O_6$ 1204
5. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-18}O_6$ 1205
6. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-22}O_6$ 1205
7. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-24}O_6$ **und** $C_nH_{2n-26}O_6$. 1207
8. **Hexaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-30}O_6$ 1207

G. Heptaoxy-Verbindungen.

1. **Heptaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-14}O_7$ 1208
2. **Heptaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_7$** 1208
3. **Heptaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-22}O_7$. 1208

H. Oktaoxy-Verbindungen.

1. **Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_8$** 1209
2. **Oktaoxy-Verbindungen**
   $C_nH_{2n-22}O_8$ 1209
3. **Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_8$** 1209

I. Enneaoxy-Verbindung.

Enneaoxytriphenylmethan
$C_{19}H_{16}O_9$ 1210

Alphabetisches Register für Bd. VI 1211
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze 1278

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	Dinglers Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	48, 762
Frdl.	Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, Julius Springer)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. Gildemeister, Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. Gildemeister. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. Gmelins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	Gmelin-Krauts Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. Friedheim † und Fr. Peters. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	Gerhardt. Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. Groth. Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. Schultz, Farbstofftabellen. Berlin (1920).	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D^{16}_{4}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
i. D.	= im Dampf
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie" von R. STELZNER[1])
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie" von R. STELZNER[2])
m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms	= meso
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer[3])
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

II. Oxy-Verbindungen

(Alkohole, Phenole, Phenolalkohole).

Nomenklatur. Für die Benennung der einkernigen **alicyclischen Oxy-Verbindungen** (zur Bezeichnung „alicyclisch“ vgl. Bd. V, S. 6) kommen heute in erster Linie die Genfer Grundsätze in Betracht (vgl. dazu Bd. I, S. 268—269; Bd. V, S. 3). Beispiele:

$H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot OH$: Cyclobutanol,

$\substack{H_2C-CH(OH)\\H_2C\text{———}CH_2}>CH\cdot OH$: Cyclopentandiol-(1.2),

$H_2C<\substack{CH(CH_3)-CH_2\\CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot OH$: 1-Methyl-cyclohexanol-(3),

$H_2C<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$: Methylol-cyclohexan,

$HO\cdot HC<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$: 1-[Methoäthylol-(1[1])]-cyclohexanol-(4),

$H_2C<\substack{CH=CH\\CH_2-CH_2}>CH\cdot OH$: Cyclohexen-(1)-ol-(3).

Nach den gleichen Grundsätzen bildet man auch die Namen der zu den Terpenkörpern gehörigen Oxy-Verbindungen, wenn man sie auf die Trivialbezeichnung der ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ — „Menthane“ (vgl. Bd. V, S. 3) — bezieht, z. B.:

$CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CH(OH)\\CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$: p-Menthanol-(3),

$CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CH\\CH_2-CH_2}>C\cdot C(OH)(CH_3)_2$: p-Menthen-(3)-ol-(8).

Weitere bequeme Benennungsmöglichkeiten eröffnen sich unter Umständen aus der Auffassung als „Carbinole“ (vgl. Bd. I, S. 268), z. B.:

$H_2C<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$: Dimethyl-cyclohexyl-carbinol,

oder aus der Auffassung als Hydride von aromatischen Oxy-Verbindungen (vgl. S. 2—4), die mit Trivialnamen belegt sind, z. B.:

$CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot OH$: Hexahydro-p-kresol,

$HC<\substack{CH-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH\cdot OH$: Δ^3-Tetrahydrophenol

(zum Zeichen Δ vgl. Bd. I, S. 52; Bd. II, S. 2).

Für mehrkernige kondensierte Vertreter benutzt man — abgesehen von Trivialnamen — vielfach die nach Genfer Grundsätzen aus den Baeyerschen „Bicyclo“-Namen (vgl. Bd. V, S. 11) der Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Namen, z. B.:

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{———}CH_2 \end{array}$$: Borneol, 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2).

Während die alicyclischen Oxy-Verbindungen sämtlich den Charakter von Alkoholen (vgl. Bd. I, S. 268) zeigen, gilt dies bei den aromatischen **Oxy-Verbindungen** nur für die-

jenigen, deren Hydroxyle in Seitenketten gebunden sind. Das in aromatischen Kernen gebundene Hydroxyl bedingt dagegen einen etwas anderen Charakter, der besonders in stärker sauren Eigenschaften zum Ausdruck kommt (vgl. Syst. No. 511). Die einfachste Verbindung dieser Art $C_6H_5 \cdot OH$ (Oxybenzol) führt den Trivialnamen „Phenol", und diesen Namen hat man als Gruppenbezeichnung beibehalten, um allgemein die Verbindungen mit „aromatisch gebundenem Hydroxyl" zusammenzufassen. Man unterscheidet also bei den Oxy-Derivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei Unterklassen, nämlich:

a) **Phenole**, d. h. Verbindungen, die Hydroxyl ausschließlich im aromatischen Kern enthalten, z. B. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$;

b) **aromatische Alkohole**, d. h. Verbindungen, die Hydroxyl ausschließlich in Seitenketten — also im aliphatischen Teil der Moleküle — enthalten, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$;

c) **Phenolalkohole**, d. h. Verbindungen, welche Hydroxyl sowohl im aromatischen Kern wie in Seitenketten enthalten, z. B. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Für die Angehörigen aller drei Unterklassen kann man bequeme und deutliche Namen bilden, indem man sie als Oxy-Substitutionsderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe bezeichnet und deren gebräuchliche Namen und Bezifferungen (vgl. Bd. V, S. 5 ff.) zugrunde legt. Beispiele:

$CH_3-C_6H_4-OH$: 4-Oxy-1-methyl-benzol, p-Oxy-toluol;

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$: 1[1]-Oxy-1-methyl-benzol, ω-Oxy-toluol;

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$: 1[3]-Oxy-1-propyl-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-propan;

$C_6H_4(OH)_2$: 1.2-Dioxy-benzol, o-Dioxy-benzol;

$C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$: 2.1[1]-Dioxy-1-methyl-benzol, o.ω-Dioxy-toluol;

CH_3, $HO \cdot CH_2$, CH_3, OH am Benzolkern : 5.1[1]-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol;

$C_6H_4(OH) \cdot CH:CH_2$: 2-Oxy-1-vinyl-benzol, o-Oxy-styrol;

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){=}C(CH_3)-C_6H_4-OH$: 4-Oxy-1-[1[1].1[2]-dimetho-buten-(1[1])-yl]-benzol, γ-Methyl-β-[p-oxy-phenyl]-β-amylen;

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$: α-Oxy-dibenzyl, α-Oxy-α.β-diphenyl-äthan;

$HO-C_6H_4-C_6H_3(CH_3)-OH$: 4.4'-Dioxy-2-methyl-diphenyl;

$HO-C_{10}H_6-OH$: 1.5-Dioxy-naphthalin.

Für vielbearbeitete **Phenole** hat man *Trivialnamen* zur Verfügung, die ihrerseits zu Ausgangspunkten für halbrationelle Namen werden können, z. B.:

$C_6H_5 \cdot OH$: Phenol;

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$: Kresole (die drei Isomeren werden als o-, m- und p-Kresol unterschieden);

$C_2H_5-C_6H_4-OH$: p-Äthyl-phenol;

CH_3, OH, $CH(CH_3)_2$ am Benzolkern : Carvacrol;

CH_3, OH, $CH(CH_3)_2$ am Benzolkern : Thymol;

$C_6H_4(OH)_2$: Brenzcatechin;

$C_6H_4(OH)_2$: Resorcin;

HO— —OH : Hydrochinon; OH OH —OH : Pyrogallol;

OH HO— —OH : Oxyhydrochinon; OH HO— OH : Phlorogluoin;

—OH : α-Naphthol; OH : β-Naphthol.

Auch für einige Äther von Phenolen sind Trivialnamen gebräuchlich, z. B.:

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$: Anisol; $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$: Phenetol;

$CH_3 \cdot CH:CH$— —$O \cdot CH_3$: Anethol;

$O \cdot CH_3$ —OH : Guajacol; $O \cdot CH_3$ —$O \cdot CH_3$: Veratrol;

$CH_2:CH \cdot CH_2$— —OH $O \cdot CH_3$: Eugenol; $CH_3 \cdot CH:CH$— —OH $O \cdot CH_3$: Isoeugenol.

Eine besondere Gruppenbezeichnung — Hydrochinone — führen diejenigen zweiwertigen Phenole, welche die Eigenschaft zeigen, durch Oxydation unter Verlust von zwei H-Atomen leicht in „Chinone" (vgl. Syst. No. 609) überzugehen, z. B.:

$$HO \cdot C{<}{}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}C \cdot OH \quad -2\,H = \quad OC{<}{}^{CH=CH}_{CH=CH}{>}CO;$$

sie gehören teils der o-, teils der p-Reihe an. Die einzelnen Vertreter benennt man gewöhnlich im Anklang an die Trivialnamen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, z. B.

CH_3 HO— —OH : Toluhydrochinon oder Hydrotoluchinon;

—OH OH : β-Naphthohydrochinon oder Hydro-β-naphthochinon.

Für aromatische Alkohole kann man Namen bilden, in denen ihre Beziehungen zum einfachsten Alkohol — dem Carbinol (s. Bd. I, S. 268) — oder zu anderen Hauptvertretern der aliphatischen Alkohole zum Ausdruck kommen; wo bequeme Bezeichnungen für Aralkyl-Radikale (vgl. Bd. V, S. 7) bezw. zweiwertige Radikale zur Verfügung stehen, kann man diese mit der Endung „alkohol" bezw. „glykol" kombinieren. Beispiele:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$: Phenylcarbinol oder Benzylalkohol;

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$: Benzylcarbinol, β-Phenyl-äthylalkohol oder prim. Phenäthylalkohol;

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$: Methylphenylcarbinol, α-Phenyl-äthylalkohol oder sek. Phenäthylalkohol;

CH_3 —$CH_2 \cdot OH$ CH_3 : Mesitylalkohol;

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$: α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol;

$HO \cdot CH_2$— —$CH_2 \cdot OH$: p-Xylylenglykol;

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$: Styrylcarbinol oder γ-Phenyl-allylalkohol;

$(C_6H_5)_3C \cdot OH$: Triphenylcarbinol.

Auch hier sind *Trivialnamen* zu verzeichnen, z. B.:

$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$: Benzhydrol; $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$: Hydrobenzoin.

Für Phenolalkohole kann man in ähnlicher Weise verfahren, z. B.:

$HO-\langle_\rangle-CH_2\cdot OH$: p-Oxy-benzylalkohol,

$HO-\langle_\rangle-CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (mit OH) : [3.4-Dioxy-benzyl]-carbinol oder β-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol,

$\langle_\rangle-CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (mit OH) : α-[3-Oxy-phenyl]-trimethylenglykol.

Der o-Oxy-benzylalkohol führt die *Trivialnamen* „Salicylalkohol" und „Saligenin".

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

Über Darstellung von Monooxyderivaten der Cycloalkane (Cycloalkanole, „Naphthenole") aus den entsprechenden Halogenderivaten, Aminen und Ketonen s. MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 94; *A.* **301**. 195.

1. Oxy-Verbindungen C_4H_8O.

1. ***Cyclobutanol*** $C_4H_8O = H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Entsteht neben dem isomeren Cyclopropylcarbinol [(?) vgl. DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **41**, 44] durch Behandeln von salzsaurem Cyclobutylamin mit Silbernitrit (DE., *B.* **40**, 4962; vgl. W. H. PERKIN jun., *Soc.* **65**, 961) oder mit Kaliumnitrit und Salzsäure (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 4746). Ein Gemisch der genannten Alkohole wird auch erhalten bei der Einw. von Silbernitrit auf salzsaures Aminomethyl-cyclopropan (DE., Ж. **35**, 378; *B.* **40**, 4394; vgl. DALLE, *R.* **21**, 129). Reines Cyclobutanol entsteht nach DEMJANOW, DOJARENKO (*B.* **40**, 2594) durch Verseifung des Cyclobutancarbonsäure-cyclobutylesters (welcher durch Einw. von Jod auf das Silbersalz der Cyclobutancarbonsäure auf dem Wasserbade erhalten wird) mit $25^0/_0$iger Kalilauge im Einschlußrohr bei 110—120°, ferner durch Elektrolyse des cyclobutancarbonsauren Kaliums in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat. — Kp_{733}: 123°; D_{15}^{15}: 0,9226; D_{19}^{19}: 0,9206; D_{23}^{23}: 0,9181; n_D^{23}: 1,4339 (DE., Do., *B.* **40**, 2596). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (15 ccm Säure, D: 1,36, und 3 ccm Wasser) $15^0/_0$ der berechneten Menge Bernsteinsäure[1]) (DE., Do., *B.* **40**, 2596). Bei der Oxydation von (reinem) Cyclobutanol mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von viel Cyclopropylformaldehyd mit wenig Cyclobutanon (DE., Do., *B.* **41**, 43). Bei kurzem Erwärmen von Cyclobutanol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf höchstens 70° entsteht ein Bromid C_4H_7Br (Bd. V, S. 18, Textzeile 2 v. u.), welches keinen Vierring mehr zu enthalten scheint (DE., Do., *B.* **41**, 44). Daneben erhielt PERKIN (*Soc.* **65**, 961) beim Kochen seines (mit Cyclopropylcarbinol verunreinigten) Cyclobutanols mit rauchender Bromwasserstoffsäure 1.3-Dibrom-butan.

2. ***Methylol-cyclopropan, Cyclopropylcarbinol*** $C_4H_8O = \substack{H_2C\\|\\H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Cyclobutanol durch Behandlung von salzsaurem Cyclobutylamin mit Silbernitrit (DEMJANOW, *B.* **40**, 4962; vgl. DE., DOJARENKO, *B.* **41**, **44**) oder mit Kaliumnitrit und Salzsäure (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 4747). Ein Gemisch von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol entsteht ferner bei der Einw. von Silbernitrit auf salzsaures Aminomethyl-cyclopropan (DE., Ж. **35**, 378; **39**, 1077; *B.* **40**, 4394; vgl. DALLE, *R.* **21**, 129). Zur Darstellung von reinem Cyclopropylcarbinol läßt man Natrium und Alkohol auf Cyclopropancarbonsäureester einwirken (DEMJANOW, FORTUNATOW, *B.* **40**, 4397; Ж. **39**, 1087). — Kp_{738}:

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] fanden DEMJANOW, DOJARENKO (Ж. **43**, 838; *C.* **1911** II, 1681) eine Ausbeute von ca. $37^0/_0$ der Theorie.

123,2—123,4° (DE., F.). D^0: 0,9154; $D^{17,5}$: 0,8995 (DE., F.). $n_D^{15,1}$: 1,4313 (DE., F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure ausschließlich Cyclopropylformaldehyd (DE., F.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen nur ganz geringe Mengen Bernsteinsäure (DE., DOJARENKO, *B.* **40**, 2596; DE., Ж. **39**, 1085). Bei der Einw. von gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure erhält man ein Bromid C_4H_7Br (Bd. V, S. 18, Textzeile 8 v. u.) und die Dibromide $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, $CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (DE., F., Ж. **39**, 1091; *C.* **1909** I, 818).

2. Oxy-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. ***Cyclopentanol*** $C_5H_{10}O = \begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > CH\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine mit dem gleichen Volumen Wasser vermischte ätherische Lösung von Cyclopentanon (J. WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 322). Neben anderen Produkten durch Einw. von Silbernitrit auf salzsaures Aminomethyl-cyclobutan (DEMJANOW, LUSCHNIKOW, Ж. **35**, 30; *C.* **1903** I, 828). — Farbloses Öl von amylalkoholartigem Geruch. Kp: 139° (W., H.), 140,5° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 982). D_4^{21}: 0,9395 (M.); $D_4^{21,5}$: 0,9395 (W., H.). Sehr wenig löslich in Wasser (W., H.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure (W., H.). Gibt bei der Destillation mit P_2O_5 Cyclopenten (HARRIES, TANK, *B.* **41**, 1703). Veresterungsgeschwindigkeit: M.

Äthyläther $C_7H_{14}O = C_5H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge, neben Cyclopenten, bei der Einw. von alkoh. Kali auf Bromcyclopentan (MEISER, *B.* **32**, 2050). — Ätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 126—127°.

2-Chlor-cyclopentanol-(1) $C_5H_9OCl = \begin{matrix} H_2C\cdot CHCl \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Cyclopentandiol-(1.2) bei 170—190° (MEISER, *B.* **32**, 2051). Durch Behandlung von Cyclopenten mit wäßr. unterchloriger Säure unter Kühlung (M.). Durch Einw. konzentrierter, auf —18° abgekühlter Salzsäure auf Cyclopentenoxyd (M.). — Ziemlich dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. $Kp_{15,5}$: 81—82°. Lichtbeständig.

2. ***Methylol-cyclobutan, Cyclobutylcarbinol*** $C_5H_{10}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Cyclobutancarbonsäurechlorid durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **79**, 329). Durch Reduktion des Cyclobutancarbonsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol (DEMJANOW, *B.* **40**, 4960). Bei der Einw. von Silbernitrit auf salzsaures Aminomethyl-cyclobutan als Nebenprodukt, neben Cyclopentanol und anderen Produkten (D., LUSCHNIKOW, Ж. **35**, 30; *C.* **1903** I, 828). — Wasserhelle dickliche Flüssigkeit. Kp_{750}: 142—142,5° (D.); Kp_{760}: 143—144° (P.). D_4^0: 0,9162; D_{15}^{15}: 0,9088 (P.); D_{10}^{10}: 0,9199; D_{20}^{20}: 0,9129 (D.). Etwas löslich in Wasser (P.). $n_D^{9,7}$: 1,44608 (P.); n_D^{19}: 1,4449 (D.). Magnetische Rotation: PERKIN.

3. Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Cyclohexanol, Hexahydrophenol*** $C_6H_{12}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von rohem 4-Jod-cyclohexanol-(1) (dargestellt aus Chinit durch Eindampfen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure) in Eisessig allmählich in der Kälte mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* **278**, 98). Durch Erhitzen von Phenol mit Wasserstoff unter 100—125 Atmosphären Druck in Gegenwart von Nickel auf 210—240° (IPATJEW, Ж. **38**, 85, 86; *C.* **1909** II, 86). Durch Erhitzen von Phenol mit Wasserstoff unter 120 Atmosphären Druck in Gegenwart von Ni_2O_3 auf 245° (I., *B.* **40**, 1286; Ж. **39**, 698). Neben geringen Mengen Cyclohexanon bei der katalytischen Reduktion von Phenol durch Leiten seiner Dämpfe im Gemisch mit Wasserstoff über Nickel bei 140—150° (HOLLEMAN, *C.* **1904** I, 727; HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJPER, *R.* **24**, 20), am besten bei 160° (BRUNEL, *C. r.* **137**, 1269; *Bl.* [3] **33**, 268; vgl. auch FREUNDLER, *Bl.* [3] **35**, 541); oberhalb 175° (BR., *Bl.* [3] **33**, 269; *A. ch.* [8] **9**, 208) — z. B. bei 215—230° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 1025) — entsteht ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon, das sich durch Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 140—150° in Cyclohexanol überführen läßt (SA., SE.; vgl. dagegen H., VAN DER L., SL.). Cyclohexanol entsteht ferner durch Reduktion einer Lösung von Cyclohexanon in wäßr. Äther mit Natrium (BAEYER, *A.* **278**, 106) neben kleinen Mengen 1.1'-Dioxy-dicyclohexyl (ZELINSKY, *B.* **34**, 2800). Durch Reduktion einer ätherisch-alkoholischen Lösung von Cyclohexanon mit Natrium in Gegenwart von Kaliumcarbonat (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 20; Ж. **30**, 167; *C.* **1898** II, 578). Durch Behandlung des salzsauren Cyclohexylamins mit $NaNO_2$ (MA., *A.* **302**, 20; Ж. **30**, 167; *C.* **1898**

II, 578). Durch Umsetzung von Aminomethyl-cyclopentan mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **353**, 326). Durch Überleiten von Cyclohexenoxyd im Gemisch mit viel Wasserstoff über Nickel bei 170—180° (BRUNEL, *C. r.* **137**, 63; *Bl.* [3] **29**, 883). Durch Einw. von trocknem Sauerstoff auf die ätherische Lösung des Cyclohexylmagnesiumchlorids und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 535; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1051). — *Darst.* Man läßt auf erhitztes Nickel, das in einem Wasserstoffstrom (Gasgeschwindigkeit 200 ccm in 1 Minute) auf 160° erhitzt wird, stündlich 12 g (durch Zusatz von etwas Cyclohexanol verflüssigtes) Phenol tropfen und rektifiziert das Destillat; Ausbeute 95% der Theorie (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 207).

Sehr hygroskopische (HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJPER, *R.* **24**, 22) Nadeln von campher- und fuselartigem Geruch. F: 20° (H., VAN DER L., SL.; BRUNEL, *A. ch.* [8] **9**, 209), 25° (MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 168; *C.* **1899** II, 578). Kp: 160—161° (korr.) (BAEYER, *A.* **278**, 99); Kp_{758}: 160,5° (MA., *A.* **302**, 21; Ж. **30**, 168; *C.* **1898** II, 578). D: 0,9471 (MENSCHUTKIN, *Soc.* **99**, 1534); D_4^{22}: 0.9471 (ZELINSKY, *B.* **34**, 2800). Löslich in 28 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; die Lösung trübt sich bei Handwärme (MA.). Die ätherische Lösung von Cyclohexanol löst Phenolalkali (FREUNDLER, *Bl.* [3] **35**, 543). Über die Bildung fester Lösungen aus Cyclohexanol und Phenol vgl.: MASCARELLI, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **17** I, 601; *G.* **38** I, 218. Verhalten des Cyclohexanols als kryoskopisches Lösungsmittel: CHAVANNE, VAN ROELEN, *C.* **1908** I, 73. n_D^{22}: 1,4650 (ZELINSKY, *B.* **34**, 2800). Schmelzwärme: CHA., VAN R. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Cyclohexanols bei konst. Volum: 897,3 Cal., bei konst. Druck: 898,8 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Cyclohexanol zersetzt sich beim Erhitzen in einer eisernen Bombe unter Druck (50 Atmosphären) auf 440° unter Bildung von Cyclohexanon und Wasserstoff (IPATJEW, Ж. **39**, 91; *C.* **1909** II, 87). Es liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Adipinsäure (BAEYER, *A.* **278**, 99), Glutarsäure, Bernsteinsäure und etwas Oxalsäure (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 438). Ist gegen neutrale Permanganatlösung in der Kälte völlig beständig (BAEYER). Bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganatlösung entsteht Adipinsäure (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 575). Chromsäuregemisch oxydiert zu Cyclohexanon (BAEYER). Cyclohexanol liefert bei der Einw. von Chlor 2-Chlor-cyclohexanon-(1) (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1086). Beim Bromieren bei 25—30° im Sonnenlicht in Gegenwart von $CaCO_3$ entsteht 2-Brom-cyclohexanon-(1) (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 488). Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Cyclohexanol; beim Erwärmen entsteht eine in Schuppen krystallisierende Natriumverbindung (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 21; Ж. **30**, 168; *C.* **1898** II, 578; vgl. BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 272). Cyclohexanol läßt sich durch Wasserabspaltung nach verschiedenen Verfahren in Cyclohexen verwandeln, z. B. durch Erhitzen mit Tonerde auf 160° (CHAVANNE, VAN ROELEN, *C.* **1909** I, 73), durch Überleiten der Dämpfe über Tonerde bei 330° (IPATJEW, Ж. **39**, 96; *C.* **1906** II, 87) oder über Aluminiumphosphat bei 300—350° (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694), durch Erhitzen mit Oxalsäure auf 100—110° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 3251), ferner durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, Chlorzink oder am besten mit Kaliumdisulfat (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 270). Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat entsteht Cyclohexen neben einer bei 130° siedenden Flüssigkeit, vermutlich Methyl-cyclohexyl-äther (CHAVANNE, VAN ROELEN, *C.* **1908** I, 73). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983.

Physiologische Wirkung: BRISSEMORET, CHEVALIER, *C. r.* **147**, 217.

Verwendung als Camphерersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid: RASCHIG, D. R. P. 174914; *C.* **1906** II, 1702.

Methyläther $C_7H_{14}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyclohexanols und Methyljodid (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 272). Vorteilhafter durch Reduktion von Anisol, indem man stündlich 3—4 g des Äthers auf Nickel tropfen läßt, das im Wasserstoffstrom (Gasgeschwindigkeit 130 ccm in 1 Min.) auf 160° erhitzt wird (B.). — Bewegliche Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehmem Geruch, welche bei —10° noch nicht erstarrt. Kp: 135,5°. D^0: 0,902.

Äthyläther $C_8H_{16}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 272). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei —10° nicht erstarrt. Kp: 149,5°. D^0: 0,891. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Dicyclohexyläther $C_{12}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Phenol oder aus Diphenyläther durch Erhitzen in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 (IPATJEW, PHILIPOW, *B.* **41**, 1001; Ж. **40**, 501). — Kp: 275—277°.

Formiat, Cyclohexylformiat $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von überschüssiger krystallinischer Ameisensäure auf Cyclohexanol bei gewöhnlicher Temperatur (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 273; *A. ch.* [8] **6**, 240). Durch Erhitzen von Cyclohexen und 1 Mol.-Gew. krystallinischer Ameisensäure im Druckrohr auf 180° (B., *A. ch.* [8] **6**, 216). — Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 0° nicht erstarrt. Kp: 162,5°. D^0: 1,010. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig, Ameisensäure.

Acetat, Cyclohexylacetat $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Cyclohexanol mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **278**, 99). Durch Erhitzen von Cyclohexen mit Eisessig (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 216). — Nach Amylacetat riechendes Öl. Kp: 175—177° (korr.) (BA.), 175° (BR.).

Saures Succinat, Bernsteinsäure-monocyclohexylester $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid auf Cyclohexanol bei 140° oder durch Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf Cyclohexanol in Gegenwart eines geringen Überschusses von Pyridin (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 273). — Geruchlose Krystalle (aus Alkohol). F: 44°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Neutrales Succinat, Bernsteinsäure-dicyclohexylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Einw. von Succinylchlorid auf Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 274). — Geruchlose sirupöse Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2-Chlor-cyclohexanol-(1) $C_6H_{11}OCl = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHCl\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. *B.* Aus Tetrahydrobenzol und wäßr. unterchloriger Säure (FORTEY, *Soc.* **73**, 948). — Hellgelbes Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Methyl-[2.3-dibrom-cyclohexyl]-äther, 2.3-Dibrom-1-methoxy-cyclohexan $C_7H_{12}OBr_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CHBr\cdot CHBr\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3) (Syst. No. 506) und Brom in Eisessig bei 0° (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 270). — Farblose, dicke, rasch verharzende Flüssigkeit, die bei —10° noch nicht erstarrt. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt.

Äthyl-[2.3-dibrom-cyclohexyl]-äther, 2.3-Dibrom-1-äthoxy-cyclohexan $C_8H_{14}OBr_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CHBr\cdot CHBr\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 272). — Wenig gefärbte, zersetzliche Flüssigkeit, die bei —10° noch nicht erstarrt. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt.

„cis"-2-Jod-cyclohexanol-(1) $C_6H_{11}OI = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHI\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. *B.* Man löst 40 g Cyclohexen in 150 ccm alkoholfreiem Äther, setzt 7—8 g Wasser und 55 g gelbes Quecksilberoxyd hinzu und trägt unter Kühlen allmählich 124 g Jod ein (BRUNEL, *C. r.* **135**, 1056; *A. ch.* [8] **3**, 219). — Farblose, licht- und luftbeständige Prismen. F: 41,5—42°. Sublimiert im Vakuum; zersetzt sich oberhalb 100° und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit Kaliumhydroxyd oder Silberoxyd in Äther Cyclohexenoxyd, mit heißer wäßr. Kalilauge cis-Cyclohexandiol-(1.2).

Methyläther des „cis"-2-Jod-cyclohexanols-(1) $C_7H_{13}OI = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHI\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexen in Methylalkohol durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd (BRUNEL, *C. r.* **135**, 1056; *A. ch.* [8] **6**, 221). — Fast farblose, bewegliche, lichtbeständige Flüssigkeit. Kp_{40}: 114°; siedet unter normalem Druck nicht unzersetzt. D^{14}: 1,565. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge den Methyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3), bei der Behandlung mit Silberoxyd den Monomethyläther des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2).

Äthyläther des „cis"-2-Jod-cyclohexanols-(1) $C_8H_{15}OI = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHI\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (BRUNEL, *C. r.* **135**, 1057; *A. ch.* [8] **6**, 221). — Farblose, lichtbeständige Flüssigkeit. Kp_{47}: 118°. D^{15}: 1,484. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge den Äthyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3), bei der Behandlung mit Silberoxyd den Monoäthyläther des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2).

Acetat des „trans"-2-Jod-cyclohexanols-(1) $C_8H_{13}O_2I = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHI\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konfiguration vgl. BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 276. — *B.* Man versetzt eine Lösung von 40 g Cyclohexen in 100 ccm absol. Äther nacheinander mit 25 g Essigsäureanhydrid, 55 g gelbem Quecksilberoxyd und portionsweise mit 124 g zerriebenem Jod; an Stelle des Gemisches von Essigsäureanhydrid und Quecksilberoxyd kann auch Mercuriacetat verwandt werden (BRUNEL, *C. r.* **139**, 1030; *Bl.* [3] **33**, 382; *A. ch.* [8] **3**, 227, 229). — Gelbes Öl von aromatischem Geruch und Geschmack. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. D^0: 1,61. Löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Liefert durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessiglösung und Verseifen des entstandenen Diacetylderivates mit K_2CO_3 „trans"-Cyclohexandiol-(1.2), beim Verseifen mit

K_2CO_3 allein ein Gemisch von „cis"- und „trans"-Cyclohexandiol-(1.2), beim Verseifen mit verd. alkoh. Kalilauge „cis"-Cyclohexandiol-(1.2).

Propionat des „trans"-2-Jod-cyclohexanols-(1) $C_9H_{15}O_2I$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CHI}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Acetat (BRUNEL, *C. r.* **139**, 1030; *Bl.* [3] **33**, 383; *A. ch.* [8] **6**, 228). — Gelbliches Öl von aromatischem Geruch und Geschmack. Erstarrt bei 0° nicht. Zersetzt sich vor dem Destillieren. D^0: 1,54.

Cyclohexanthiol, Cyclohexylmercaptan, Hexahydrothiophenol $C_6H_{12}S = C_6H_{11}\cdot SH$. *B.* Durch Zusatz von Cyclohexansulfochlorid zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Mischung von Zinn und rauchender Salzsäure (BORSCHE, LANGE, *B.* **38**, 2768; **39**, 393). In geringer Menge bei 3-stdg. Kochen von 16,3 g Bromcyclohexan mit einer Lösung von 5,6 g KOH in 60 ccm Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, neben viel Cyclohexen (B., L., *B.* **39**, 393). Beim Einleiten von NH_3 in die absol.-alkoh. Lösung des Äthylxanthogensäure-cyclohexylesters (B., L., *B.* **39**, 394). — Stark lichtbrechendes Öl von durchdringendem Mercaptangeruch. Kp: 158—160°; flüchtig mit Wasserdampf; leichter als Wasser (B., L., *B.* **39**, 393). — $C_6H_{11}S\cdot HgCl$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B., L., *B.* **39**, 396).

Methyl-cyclohexyl-sulfid $C_7H_{14}S = C_6H_{11}\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyclohexanthiols und Methyljodid auf dem Wasserbade (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 396). — Leicht bewegliches Öl. Kp: 179—180°. Besitzt einen höchst widerwärtigen Geruch.

Dimethyl-cyclohexyl-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{18}OS = C_6H_{11}\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 2,4 g Methyl-cyclohexyl-sulfid mit 3 g Methyljodid und 5 ccm Wasser; es liefert beim Behandeln mit Silberoxyd das Hydroxyd (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 397). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: ca. 80°. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Chlorid. Krystalle. F: ca. 90°. Sehr zerfließlich. — Jodid $C_8H_{17}S\cdot I$. Spieße. F: 102°. Zerfließt an der Luft; sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther. — Chloroplatinat $2C_8H_{17}S\cdot Cl+PtCl_4$. Hellziegelrote Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 136°.

Dicyclohexylsulfon $C_{12}H_{22}O_2S = (C_6H_{11})_2SO_2$. *B.* Neben cyclohexansulfonsaurem Kalium bei der Oxydation des cyclohexansulfinsauren Magnesiums mit $KMnO_4$ (BORSCHE, LANGE, *B.* **38**, 2767). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 132—132,5°. 1 g löst sich in ca. 500 ccm heißem Wasser.

Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-cyclohexyl-ester, Äthylxanthogensäure-cyclohexylester $C_9H_{16}OS_2 = C_6H_{11}\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 32,6 g Bromcyclohexan mit einer Lösung von 32 g äthylxanthogensaurem Kalium in 200 ccm Alkohol auf dem Wasserbad; das Xanthogenat wird mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, als Rückstand verbleibt Trithiokohlensäuredicyclohexylester (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 394). — Öl. Kp_{16}: 150—153°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ammoniak Cyclohexanthiol.

Trithiokohlensäure-dicyclohexylester $C_{13}H_{22}S_3 = CS(S\cdot C_6H_{11})_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Äthylxanthogensäurecyclohexylester (s. den vorstehenden Artikel) (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 394). Beim Erhitzen von 16,3 g Bromcyclohexan mit 10 g Kaliumtrithiocarbonat in 40 ccm 75%igem Alkohol (B., L., *B.* **39**, 395). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und in Äther. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

2. ***1-Methyl-cyclopentanol-(1)*** $C_6H_{12}O = \frac{H_2C-CH_2}{H_2C-CH_2}>C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 1-Amino-1-methyl-cyclopentan und Kaliumnitrit, neben 1-Methyl-cyclopenten-(1) (MARKOWNIKOW, *A.* **307**, 357; Ж. **31**, 232; *C.* **1899** I, 1212). Durch Zerlegen der Magnesiumverbindung, welche aus 8,4 g Cyclopentanon, 2,4 g Magnesium und 14,2 g Methyljodid entsteht, mit Wasser (ZELINSKY, NAMJETKIN, *B.* **35**, 2683). Durch Einw. von 6,1 g Magnesium (+ etwas Jod) auf 58 g δ-Aceto-butyljodid in dem 3-fachen Vol. Äther und Zerlegen der Magnesiumverbindung mit Eiswasser und etwas Essigsäure (ZELINSKY, MOSER, *B.* **35**, 2685). — Nadeln von angenehm pilzartigem Geruch. Beginnt bei 32° zu erstarren (M.). F: 35—37° (Z., N.). Kp_{749}: 135—136° (M.); Kp_{737}: 135°; Kp_{100}: 82° (Z., N.). Sublimierbar (Z., N.). $D_4^{37,5}$: 0,9044; $n_D^{37,5}$: 1,4429 (Z., M.). Leicht löslich (Z., N.).

3. ***1-Methyl-cyclopentanol-(2)*** $C_6H_{12}O = \frac{H_2C\cdot CH(OH)}{H_2C——CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben einem Pinakon bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Syst. No. 616)

mit Natrium in feuchtem Äther (LOOFT, *B.* **27**, 1538). — Flüssigkeit. Kp: 148—149°. $D^{14,6}$: 0,9273. $n_D^{14,5}$: 1,4475. Riecht jodoformähnlich. Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 982.

4. ***1-Methyl-cyclopentanol-(3)*** $C_6H_{12}O = \frac{HO\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2} > CH\cdot CH_3$.

a) Präparat von Semmler. *B.* **25**, 3519. *B.* Aus akt. 3-Amino-1-methyl-cyclopentan durch salpetrige Säure. — Kp_{12}: 48—50°.

b) Präparat von Semmler, *B.* **28**, 775. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol. — D^{20}: 0,9169. n_D: 1,4521. — Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 120° entsteht rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclopenten-(2).

c) Präparat von Markownikow und Zelinsky. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) durch Reduktion mit Natrium in wäßr.-äther. Lösung (MARKOWNIKOW. *A.* **307**, 351; Ж. **31**, 227; *C.* **1888** I, 1212; ZELINSKY, *B.* **35**, 2490). — Kp_{757}: 151,6—151,8°; D_4^{21}: 0,9122; n_D^{21}: 1,4467; $[\alpha]_D$: —4,89° (Z.). Kp: 150—151° (unkorr.) (M.). Sehr wenig löslich in Wasser (MA.). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols bei konstantem Volumen: 895,1 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1802** I, 161). — Bei der Wasserabspaltung durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure scheint ein Gemisch von 1-Methyl-cyclopenten-(2) und 1-Methyl-cyclopenten-(3) zu entstehen (Z.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 982.

5. ***Methylol-cyclopentan, Cyclopentylcarbinol*** $C_6H_{12}O = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2} > CH\cdot CH_2\cdot OH$.

B. Man kocht die aus Chlorcyclopentan, Magnesium und Äther erhaltene Lösung mit Polyoxymethylen und zersetzt mit Wasser (ZELINSKY, *B.* **41**, 2629). — Kp: 162,5—163,5° (korr.). D_4^{20}: 0,926. n_D^{20}: 1,4555. — Gibt mit Chromsäure und verd. Essigsäure Cyclopentylformaldehyd.

6. ***1-[Äthylol-(1¹)]-cyclobutan, Methyl-cyclobutyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylcyclobutylketon durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (W. H. PERKIN jun., SINCLAIR. *Soc.* **61**, 50). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 144—145° (P., S.); Kp_{752}: 144° (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2432). D_4^{0}: 0,9075; D_4^{20}: 0,8997; $n_D^{18,8}$: 1.14451 (Z., G.).

7. ***2-Methyl-1-methylol-cyclobutan*** $C_6H_{12}O = \frac{HC(CH_3)}{H_2C\cdot CH_2} > CH\cdot CH_2\cdot OH$.

1-Chlor-2-methyl-1-methylol-cyclobutan $C_6H_{11}OCl = \frac{HC(CH_3)}{H_2C\cdot CH_2} > CCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man reduziert 1-Chlor-2-chlormethyl-1-methylol-cyclobutan (s. u.) mit Eisen und 60%iger Essigsäure und kocht das Reaktionsprodukt zur Verseifung etwa entstandener Ester mit Barytwasser (NATTERER, *M.* **5**, 579). — Flüssig. Kp: 165—168°. Schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser. — Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Wird erst in der Wärme durch Brom unter Substitution angegriffen.

1.2¹-Dichlor-2-methyl-1-methylol-cyclobutan, 1-Chlor-2-chlormethyl-1-methylol-cyclobutan $C_6H_{10}OCl_2 = \frac{HC(CH_2Cl)}{H_2C\cdot CH_2} > CCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 28,5 g $\alpha.\gamma$-Dichlor-crotonaldehyd in eine Lösung von 25 g Zinkdiäthyl in dem gleichen Volum Äther; man versetzt das Produkt mit Wasser, säuert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (NATTERER, *M.* **5**, 570). — Ziemlich dickliche Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; Kp_{20}: 115—119°. Fast unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation des Alkohols mit kalter rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure, CO_2 und andere Produkte. Mit Chromsäuregemisch findet erst in der Wärme energische Reaktion statt. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach Zusatz von etwas Kalilauge in der Wärme reduziert. Bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure entsteht 1-Chlor-2-methyl-1-methylol-cyclobutan (s. o.). Durch Schütteln mit kalter Natronlauge wird alles Chlor abgespalten. Mit Brom erfolgt erst in der Wärme unter Substitution Umsetzung.

Acetat $C_8H_{12}O_2Cl_2 = CH_2Cl\cdot C_4H_5Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2¹-Dichlor-2-methyl-1-methylol-cyclobutan und Essigsäureanhydrid bei 110—120° (NATTERER, *M.* **5**, 574). — Flüssig. Kp_{20}: 122—123°.

8. ***1-[Propylol-(1¹)]-cyclopropan, Äthyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_6H_{12}O$ = $\begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylcyclopropylketon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 188). — Farblose, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 140°. D^{20}: 0,8901. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. n_D^{20}: 1,4326.

Acetat $C_8H_{14}O_2 = C_3H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Carbinol durch Acetylchlorid oder durch Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 189). — Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 159°. D^{20}: 0,8175.

9. ***1-Methoäthyl-cyclopropanol-(1)*** (?) $C_6H_{12}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (?).

Äthyläther, 1(?)-Äthoxy-1-methoäthyl-cyclopropan $C_8H_{16}O = C_3H_4(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$ (?)[1]. *B.* Aus Dimethylcyclopropylcarbinol (s. u.) durch Erhitzen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, neben Methoäthenyl-cyclopropan (?) (Bd. V, S. 65) (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 206). Durch Kochen von Dimethyl-cyclopropyl-carbinbromid $C_3H_5\cdot CBr(CH_3)_2$ mit konz. alkoh. Kalilauge, neben Methoäthenyl-cyclopropan (?) (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 197). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 144° bis 145°. D^{20}: 0,82493. n_D^{20}: 1,42481. — Reagiert mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung von 1-Brom-1-methoäthyl-cyclopropan (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 214).

10. ***1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclopropan, Dimethyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von Äthyloncyclopropan mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (ZELINSKY, *B.* **34**, 2884). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid (ALEXEJEW, Ж. **37**, 418; *C.* **1905** II, 403) oder Methylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 192) auf Cyclopropancarbonsäureäthylester in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser. — Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{778}: 124° (B.); Kp_{742}: 126,5—127° (A.); Kp_{740}: 123° (Z.). D^{20}: 0,9335 (B.); D_4^{21}: 0,8791 (Z.). n_D^{20}: 1,43232 (B.); n_D^{21}: 1,4309 (Z.). — Isomerisiert sich durch Erhitzen mit krystallisierter oder wasserfreier Oxalsäure zu einem Hexylenoxyd $\overline{O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C}(CH_3)_2$ (?) (ZELINSKY, *B.* **34**, 3887). Reagiert mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Bildung von β-Chlor- bezw. Brom-β-cyclopropyl-propan (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 193). Geht unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid (mit oder ohne Zusatz von etwas H_2SO_4) in das Acetat (s. u.) über (HENRY, *C. r.* **147**, 559, 1262; B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 196). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (ALEXEJEW, Ж. **37**, 418; *C.* **1905** II, 403) oder mit wäßr. Oxalsäure (ZELINSKY, *B.* **40**, 4743) entsteht Isopropyliden-cyclopropan (?) (Bd. V, S. 65). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd (HENRY, *C. r.* **147**, 558) oder beim Erhitzen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 206) entsteht Methoäthenyl-cyclopropan (?) (Bd. V, S. 65); im letzteren Fall neben 1-Äthoxy-1-methoäthyl-cyclopropan (s. vorstehenden Artikel). Reagiert mit Brom unter Bildung von 1.1¹-Dibrom-1-methoäthyl-cyclopropan $\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot C}Br\cdot CBr(CH_3)_2$ (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 200).

Acetat $C_8H_{14}O_2 = C_3H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylcyclopropylcarbinol und Essigsäureanhydrid (HENRY, *C. r.* **147**, 559; BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 195). Aus Dimethylcyclopropylcarbinbromid und Kaliumacetat bei 170° unter Druck (H., *C. r.* **147**, 559; B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 207). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 159—160° (H.; B.). D^{20}: 0,9167 (B.).

4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$.

1. ***Cycloheptanol, Suberylalkohol, Suberol*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\|\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion einer siedenden Lösung von Suberon in absol. Alkohol mit Natrium (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 369; *B.* **28** Ref., 813; *J. pr.* [2] **49**, 415; WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 218). Beim Eintragen von Natrium in die mit konz. Pottaschelösung versetzte Lösung von 21 g Suberon in 30 ccm Alkohol und 30 ccm Äther (MA., Ж. **27**, 286; *B.* **29** Ref., 89; *A.* **327**,

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Arbeit von KISHNER, KLAWIKORDOW (Ж. **43**, 607; *C.* **1911** II, 363), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

62). Bei der Einw. von $AgNO_2$ oder KNO_2 auf salzsaures Hexahydrobenzylamin (DEMJANOW, Ж. **36**, 166; *C.* **1904** I, 1214; WALLACH, *A.* **353**, 326; GUTT, *B.* **40**, 2068). — Nach Pilzen und Schimmel riechendes Öl von brennend bitterem Geschmack. Kp_{755}: 184—185° (korr.) (MA., Ж. **25**, 369; *B.* **26** Ref., 813). D_4^{18}: 0,9595 (MA., Ж. **25**, 369; *B.* **26** Ref., 813); D_0^{15}: 0,9578; D_0^0: 0,9717 (DEM., Ж. **36**, 172; *C.* **1904** I, 1214). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (MA., *J. pr.* [2] **49**, 415). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Cycloheptanol bei konstantem Volum: 1059,0 Cal., bei konstantem Druck: 1060,7 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. STOHMANN bei MA., Ж. **27**, 291). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 250° Methylcyclohexan und Dimethylcyclopentan (MA., *J. pr.* [2] **49**, 430; *B.* **30**, 1216; vgl. auch ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen [Braunschweig 1905], S. 590). Beim Erwärmen von Cycloheptanol mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Halogencycloheptane (MA., Ж. **25**, 370; *B.* **26** Ref., 813; *J. pr.* [2] **49**, 416). Bei der Destillation von Cycloheptanol mit P_2O_5 entsteht Cyclohepten (HARRIES, TANK, *B.* **41**, 1709). Veresterungsgeschwindigkeit: MENSCHUTKIN, *Soc.* **69**, 1534.

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(1)*** $C_7H_{14}O = H_2C\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}\rangle C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus den Salzen des 1-Amino-1-methyl-cyclohexans und $NaNO_2$ (MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, Ж. **32**, 302; *C.* **1900** II, 630). Aus Cyclohexanon durch Einw. von Magnesiummethyljodid und Äther und darauffolgende Zersetzung mit angesäuertem Wasser (ZELINSKY, *B.* **34**, 2880; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **136**, 1321; *Bl.* [3] **33**, 74; *A. ch.* [8] **10**, 542; vgl. WALLACH, *A.* **359**, 297). Durch Einw. von Essigester auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* **144**, 1360). — Krystalle von campherartigem Geruch. F: 12° (MAR.; S., MAI.; G., V.), 26° (GUTT, *B.* **40**, 2069, 5582). Kp_{20}: 68°; Kp_{760}: 155° (S., MAI.); Kp_{742}: 155° (MAR.); Kp_{752}: 168° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **69**, 1534). D_0^0: (in flüssigem Zustande): 0,953; D_4^{12}: 0,9387 (S., MAI.); D^{23}: 0,8983 (ME.); D_4^{20}: 0,9194 (Z.). Unlöslich in Wasser (S., MAI.). n_D^{12}: 1,466 (S., MAI.); n_D^{20}: 1,4558 (Z.). — Geht durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° (S., MAI.) oder mit Phthalsäureanhydrid auf 125° (WALLACH, *A.* **359**, 305) in 1-Methyl-cyclohexen-(1) über. Liefert mit rauchender Salzsäure bei 50—55° 1-Chlor-1-methyl-cyclohexan; bei 100° tritt völlige Verkohlung ein (MAR., TSCHE., Ж. **32**, 303; *C.* **1900** II, 630; MAR., Ж. **35**, 1041; *C.* **1904** I, 1345; *A.* **341**, 139). Beim Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid entstehen sein Acetat und 1-Methyl-cyclohexen-(1) (S., MAI.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **69**, 1534, 1542; Ж. **38**, 983.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(1) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, neben viel 1-Methyl-cyclohexen-(1) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **136**, 1323; *Bl.* [3] **33**, 77; *A. ch.* [8] **10**, 544). — Flüssigkeit vom Geruch nach gebratenen Äpfeln. Kp_{760}: 176°. n_D^{17}: 1,443.

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2). Hexahydro-o-kresol*** $C_7H_{14}O = H_2C\langle{CH_2 \cdot CH(OH) \atop CH_2 \text{——} CH_2}\rangle CH \cdot CH_3$. Die sterische Einheitlichkeit der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Alkohole und ihrer Derivate ist fraglich. — *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in ätherisch-wäßr. Lösung (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 731; WALLACH, *A.* **359**, 307). Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, FRANKE, *A.* **329**, 375). Durch Hydrierung von o-Kresol bei 200—220° in Gegenwart von Nickel (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 374; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 350; *A. ch.* [8] **10**, 549; MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 108). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 165—166° (MU.), 168—169° (Z., GE.), 168—170° (W., FRANKE, *A.* **329**, 375; W., *A.* **359**, 307); Kp_{745}: 164,5—165,5° (korr.) (SA., MA.). D: 0,921 (W., F.); D_0^0: 09452; D_4^{14}: 0,936 (SA., MA.); D_4^{17}: 0,9225 (Z., GE.). D^0: 0,9456; D^{20}: 0,9332 (MU.). n_D: 1,4696 (W., F.); n_D^{14}: 1,462 (SA., MA.); n_D^{20}: 1,461 (MU.). — 1-Methyl-cyclohexanol-(2) wird durch Überleiten über Kupfer bei 300° in 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und geringe Mengen von Methylcyclohexen und von o-Kresol übergeführt (SA., MA.). Liefert mit Chromsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (W., F., *A.* **329**, 376). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 230° entsteht Methylcyclohexan (Z., G.) neben Isomeren desselben (Dimethylcyclopentan?) (Z., *B.* **30**, 1537 Anm.). Liefert beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in mäßiger Ausbeute ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C_7H_{12}, das überwiegend aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) besteht (W., *A.* **359**, 307; vgl. SA., MA.; ZELINSKY, GUTT, Ж. **38**, 476; *Bl.* [4] **4**, 999). Zerfällt beim Erhitzen mit Al_2O_3 (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 121) oder beim Überleiten über $AlPO_4$ bei 300—350° in Wasser und Methylcyclohexene (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **69**, 1534; Ж. **36**, 983; MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 112. — Anwendung als Campherersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid: RASCHIG, D. R. P. 174914; *C.* **1906** II, 1702.

Methyläther $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von o-Kresol-methyläther in Gegenwart von Nickel unterhalb 180° (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 550). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2), gelöst in 1-Methyl-cyclohexanol-(2), mit Methyljodid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 114). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 149° (korr.); D_0^0: 0,8973; $D_4^{12,5}$: 0,888; $n_D^{12,5}$: 1,446 (S., MAI.).

Äthyläther $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) und Äthyljodid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 115). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 156—158°. D^0: 0,9221; D^{20}: 0,912. n_D^{20}: 1,470. Unlöslich in Wasser.

Amyläther $C_{12}H_{24}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Dickliche Flüssigkeit. Kp: 177°. D^0: 0,936 (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 115).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Essigsäureanhydrid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 549). Aus der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) und Acetylchlorid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 113). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 181,5—182,5° (korr.); D_0^0: 0,968; n_D^{14}: 1,441 (S., MA.). Kp: 178—179°; D^0: 0,967 (MU.).

Propionat $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) und Propionylchlorid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 113). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 189—190°. D^{20}: 0,9225. n_D^{20}: 1,443.

Butyrat $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Buttersäureanhydrid bei 70—80° (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 113). — Dickliche, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 104°. D^0: 0,941; D^{20}: 0,930. n_D^{20}: 1,55.

Isobutyrat $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Butyrat (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 113). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 102°. D^0: 0,940; D^{20}: 0,926. n_D^{20}: 1,441.

Valerianat $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Valerylchlorid und 1-Methyl-cyclohexanol-(2) oder dessen Natriumverbindung (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 114). — Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 112—113°. D^0: 0,939; D^{20}: 0,926. n_D^{20}: 1,448.

Isovalerianat $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Valerianat (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 114). — Kp_{20}: 110—112°. D^0: 0,9375; D^{21}: 0,926. n_D^{21}: 1,447.

Saures Sulfat des 1-Methyl-cyclohexanols-(2), [2-Methyl-cyclohexyl]-schwefelsäure $C_7H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Schwefelsäure (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 112). — $Ba(C_7H_{13}O_4S)_2$. Krystalle. Schmilzt bei 120° unter Verkohlung.

4. *1-Methyl-cyclohexanol-(3), Hexahydro-m-kresol* $C_7H_{14}O$ =

$H_2C<\begin{matrix}CH(OH) \cdot CH_2\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_3$. 1-Methyl-cyclohexanol-(3) kann in 4 aktiven und 2 racemischen Formen auftreten. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen, nach verschiedenen Verfahren gewonnenen 1-Methyl-cyclohexanole-(3) und ihrer Derivate ist fraglich.

a) ***Linksdrehende Form, linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanol-(3)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **289**, 342) oder mit Natrium und feuchtem Äther (ZELINSKY, *B.* **30**, 1534; TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 851). Durch Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natriumalkoholaten auf 215—220°, neben dem entsprechenden 1-Methyl-4-alkyl-cyclohexanol-(3) (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 474; *Bl.* [3] **33**, 696). Aus dem salzsauren Salz des linksdrehenden 3-Amino-1-methyl-cyclohexans in Wasser durch eine wäßr. KNO_2-Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure (GUTT, *B.* **40**, 2063). Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexen-(3) (Bd. V, S. 67) (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 1061; *C.* **1904** I, 1346). — Sirupöse Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer glasartigen Masse vom Schmelzpunkt —47° erstarrt (MARK., Ж. **32**, 304; *C.* **1900** II, 630). Kp_{17}: 77°; Kp: 175—176° (WA., *A.* **289**, 342); Kp_{16}: 78—79° (HA., MARCH, *C. r.* **140**, 474; *Bl.* [3] **33**, 699); Kp_{750}: 173—174° (ZE., *B.* **30**, 1534); Kp_{764}: 174° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **61**, 482); Kp_{769}: 173,7—174° (MARK., Ж. **32**, 304; *C.* **1900** II, 630). D_4^0: 0,9265; D_4^{20}: 0,9107 (HA., MARCH, *Bl.* [3] **33**, 699); D^{19}: 0,914 (WALLACH); D_0^0: 0,9286; D_0^{20}: 0,9158 (MARK.); D_{20}^{20}: 0,9150; D_4^{20}: 0,9135 (KO., SCH.); D_4^{21}: 0,9137 (ZE.). n_D^{19}: 1,4581 (WA., *A.* **289**, 343); n_D^{20}: 1,45809 (KO., SCH.); n_D: 1,4575 (ZE.); α: —3°40′ (l = 1 dm) (ZE., *B.* **30**, 1534). $[\alpha]_D$: —4° 7′ (KO., SCH., *J. pr.* [2] **61**, 482); $[\alpha]_D^{20}$: —4° 45′ (HA., MARCH, *C. r.* **140**, 474; *Bl.* [3] **33**, 699). Löslich in 97 Vol. Wasser (MARK., Ж. **32**, 303; *C.* **1900** II, 630). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols bei konstantem Volum: 1047,2 Cal., bei konstantem Druck: 1048,9 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei 230—270° Methylcyclohexan und Isomere

desselben (Dimethylcyclopentan ?) (ZE., *B.* **30**, 1534). Bei der Wasserabspaltung mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 entsteht hauptsächlich 1-Methyl-cyclohexen-(1) (WA., *B.* **35**, 2823; WA., FRANKE, *A.* **329**, 369; WA., *A.* **343**, 50). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983. Die Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(3) liefert bei der Einw. von mehr als 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd oder Anisaldehyd in Toluol in der Kälte neben anderen Produkten die entsprechenden 1-Methyl-4-alkyliden-cyclohexanone-(3); wird die Aldehydmenge indessen auf 1 Mol.-Gew. reduziert und das Gemisch auf 120° erhitzt, so entsteht kein Methylalkylidencyclohexanon, sondern neben anderen Produkten eine geringe Menge von 1-Methyl-4-benzyl- bezw. anisyl-cyclohexanol-(3) (HA., MARCH, *C. r.* **140**, 627; *Bl.* [3] **33**, 708, 969).

Allyläther $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allylbromid auf die Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) in Gegenwart von Äther (HALLER, MARCH, *C. r.* **138**, 1666). — Flüssig. Kp_{18}: 79—81°. D_4^0: 0,8837; D_4^{15}: 0,8738. Molekularrefraktion: 47,58 (ber.: 47,31). $[\alpha]_D$: $-14^0 20'$.

[3-Methyl-cyclohexyl]-xanthogensäure-methylester $C_9H_{16}OS_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in Xylol (MARKOWNIKOW, STADNIKOW, Ж. **35**, 390; *C.* **1903** II, 289; *A.* **336**, 312). — Dicke gelbliche Flüssigkeit. Kp_{18}: 149° bis 151° (teilweise Zers.). D_{20}^{20}: 1,0425. $[\alpha]_D$: $-29^0 5'$. — Zerfällt heim Erhitzen in Kohlenoxysulfid, Methylmercaptan und rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexen-(3).

1-Methyl-cyclohexanthiol-(3), Hexahydrothio-m-kresol $C_7H_{14}S =$ $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(SH) \cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexan-sulfonchlorid-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) gewonnen] durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2224). Besser durch Einw. von Schwefel auf die aus akt. 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan und Magnesium in Äther entstehende Magnesiumverbindung (B., L.). — Farhlose, stark lichthrechende, durchdringend mercaptanartig riechende Flüssigkeit. Kp: 172—174°. Leichter als Wasser. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Giht in alkoh. Lösung mit Quecksilberchlorid einen weißen, mit Bleiacetat einen gelhen krystallinen Niederschlag und mit Quecksilberoxyd ein öliges Mercaptid, das auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ist.

Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfon $C_{14}H_{26}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2SO_2$. *B.* Das entsprechende Sulfoxyd, das bei der Darstellung von 1-Methyl-cyclohexan-sulfinsäure-(3) aus akt. Methylcyclohexylmagnesiumchlorid und SO_2 in Äther als Nebenprodukt entsteht, wird mit Kaliumpermanganat und verd. Essigsäure oxydiert (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2223). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser.

b) *Aktives Substitutionsprodukt eines 1-Methyl-cyclohexanols-(3), dessen konfigurative Beziehung zu dem unter* a) *beschriebenen Alkohol unbekannt ist.*

Rechtedrehendes 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) $C_7H_{13}OCl =$ $ClHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH) \cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}>CH \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 1053; *C.* **1904** I, 1346. — *B.* Aus 37,5 g rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexen-(3) und 800 ccm einer 2,5 %igen Lösung von unterchloriger Säure unter Eiskühlung (MARKOWNIKOW, STADNIKOW, Ж. **35**, 394; *C.* **1903** II. 289; *A.* **336**, 314). — Dicke, farhlose Flüssigkeit von jodoformartigem Geruch. Kp_{758}: 205—206° (Zers.); Kp_{40}: 116,5—117°. D_0^0: 1,1224; D_{20}^{20}: 1,1026. $[\alpha]_D^{20}$: $+1^0 11' 42''$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

c) *Inaktive Form, inakt. 1-Methyl-cyclohexanol-(3)* $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$.

α) Von Knoevenagel als „trans-Form" hezeichnetes Präparat. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) oder 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 142; **297**, 182). — Kp_{760}: 174—175° (korr.). $D^{16,5}$: 0,9228. n_D: 1,45895. — Beim Behandeln mit P_2O_5 entsteht Methylcyclohexen vom Siedepunkt 105—106° (korr.) (Bd. V, S. 68).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 143; vgl. *A.* **297**, 127). — Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 188—189°.

β) Von Knoevenagel als „cis-Form" hezeichnetes Präparat. *B.* Wurde erhalten, als die (ursprünglich für Methylcyclohexenol gehaltene) „trans"-Form (s. o.) einer folgeweisen Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zink unterworfen wurde (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 128, 150). — Wasserhelles dickflüssiges Öl. Erinnert in Geschmack und Geruch an Menthol. Kp_{759}: 174—175°. D^{16}: 0,91905. n_D^{16}: 1,4579. Sehr wenig löslich in

Wasser. Leichtflüchtig mit Wasserdampf. — Beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd auf ca. 100° entsteht Methylcyclohexen vom Siedepunkt 105—106°.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Acetanhydrid (K., *A.* **297**, 127, 152). — Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 193—194°.

γ) Präparat von Sabatier. Mailhe. *B.* Durch Hydrierung von m-Kresol bei 200° bis 220° in Gegenwart von Nickel, neben 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 553). — Farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 172,5° (korr.). D_0^0: 0,9336; D_4^{12}: 0,926. n_D^{12}: 1,460. — Liefert beim Überleiten über Kupfer bei 300° 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (SA., M.). Beim Überleiten über $AlPO_4$ bei 300° bis 350° (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694) sowie beim Erhitzen mit wasserfreiem $ZnCl_2$ (SA., M.) entstehen Methylcyclohexene.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (SA., M., *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 553). — Flüssigkeit von etwas schimmeligem Geruch. Kp: 185,5° (korr.). D_0^0: 0,960. n_D^{14}: 1,442.

δ) Derivat eines inaktiven 1-Methyl-cyclohexanols-(3), dessen konfigurative Beziehungen zu den unter *α*—*γ* beschriebenen Alkoholen unbekannt sind.

4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) $C_7H_{13}OCl = ClHC{<}{}^{CH(OH) \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 1053; *C.* **1904** I, 1346. — *B.* Aus rechtsdrehendem Methylcyclohexenoxyd $CH_2 - CH \overset{O}{-} CH$ / $CH_2 - CH(CH_3) \cdot CH_2$ und rauchender Salzsäure (MARKOWNIKOW, STADNIKOW, Ж. **35**, 395; *C.* **1903** II, 289; *A.* **336**, 317). — Gleicht der aktiven Verbindung (S. 13). Kp_{40}: 116,5°; D_0^0: 1,1254; D_0^{20}: 1,1071; D_{20}^{20}: 1,1080 (M., ST.).

5. *1-Methyl-cyclohexanol-(4), Hexahydro-p-kresol* $C_7H_{14}O$ =

$HO \cdot CH{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. Die sterische Einheitlichkeit der in diesem Artikel beschriebenen Verbindungen ist fraglich. — *B.* Neben dem entsprechenden Pinakon bei der Reduktion des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) in äther. Lösung mit Natrium (WALLACH, *A.* **359**, 305). Durch Hydrierung von p-Kresol bei 200—230° in Gegenwart von Nickel (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 556). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 172,5—173° (korr.) (SA., M.), 173—174° (W.). D_0^0: 0,9328; D_4^{14}: 0,924 (SA., M.). n_D^{14}: 1,462 (SA., M.). — Liefert beim Überleiten seiner Dämpfe über Kupfer bei 300° 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (SA., M.). Liefert beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ auf 140° ein Gemenge von 1-Methyl-cyclohexen-(1) und 1-Methyl-cyclohexen-(3), neben Polymerisationsprodukten (W.; vgl. SA., M.). Zerfällt beim Überleiten über $AlPO_4$ bei 300—350° in Wasser und Methylcyclohexene (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694).

Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und Essigsäureanhydrid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 556). — Fenchelartig riechende Flüssigkeit. Kp: 186,5° (korr.). D_0^0: 0,962. n_D^{14}: 1,441.

6. *Methylol-cyclohexan, Cyclohexylcarbinol, Hexahydrobenzylalkohol*

$C_7H_{14}O = H_2C{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Hexahydrobenzoesäureäthylester mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 61; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid oder -bromid mit Polyoxymethylen (ZELINSKY, Ж. **35**, 433; *Ch. Z.* **27**, 554; *Bl.* [3] **32**, 574; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 77; *A. ch.* [8] **10**, 536; FREUNDLER, *C. r.* **142**, 345; *Bl.* [3] **35**, 547; FAWORSKI, BORGMANN, *B.* **40**, 4864). — Flüssigkeit von schwachem Camphergeruch. Kp_{755}: 181° (korr.) (S., MA.); Kp_{784}: 184—186° (FA., BOR.); Kp_{11}: 82° (BOU., BL.); Kp_{12}: 76° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534); Kp_{15}: 80°; Kp: 181—183° (Z.). D_0^0: 0,944 (S., MA.), 0,9445 (FA., BOR.); D_4^0: 0,946 (BOU., BL., *Bl.* [3] **31**, 749); D_4^{12}: 0,935 (S., MA.); D_4^{18}: 0,9163 (Z.). n_D^{12}: 1,467 (S., MA.). — Spaltet sich beim Überleiten über Kupfer bei 250—300° in Hexahydrobenzaldehyd und Wasserstoff (S., MA.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Hexahydrobenzaldehyd und Hexahydrobenzoesäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1049). Hexahydrobenzylalkohol wird durch HCl bei Wasserbadtemperatur kaum verändert; beim Erhitzen des mit HCl gesättigten Alkohols im geschlossenen Rohr auf 105—110° entsteht in geringer Menge Hexahydrobenzylchlorid (FREUNDLER, *C. r.* **142** 344; *Bl.* [3] **35**, 548). Auch durch Einw. von PCl_5 lassen sich nur geringe Mengen Hexa-

hydrobenzylchlorid erhalten (FR.; ZELINSKY, GUTT, Ж. 37, 631; *Bl.* [4] 2, 1125; GUTT, *B.* 40, 2067). Mit Jod und rotem Phosphor entsteht glatt Hexahydrobenzyljodid (FR.; G.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* 89, 1534. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht ein Kohlenwasserstoff C_7H_{12} (Bd. V, S. 69, No. 7b) (S., MA), der hauptsächlich aus Methylencyclohexan (Bd. V, S. 69, No. 6) bestehen dürfte (WALLACH, *A.* 359, 289).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexylcarbinol und Acetanhydrid (FAWORSKI, BORGMANN, *B.* 40, 4865). — Kp_{740}: 199—201°.

Semicarbazon des Brenztraubensäure-hexahydrobenzylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 182° (BOUVEAULT, *C. r.* 138, 985).

7. ***1-Äthyl-cyclopentanol-(1)*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix}H_2C-CH_2\\H_2C-CH_2\end{matrix}\!>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclopentanon und Äthylmagnesiumjodid (ZELINSKY, PAPPE, Ж. 37, 625; *Bl.* [4] 2, 1119; WALLACH, v. MARTIUS, *A.* 365, 276). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 150° bis 152° (Z., P.); Kp: 155—157° (W., v. M.). D_4^{20}: 0,9243 (Z., P.); $D^{21,5}$: 0,916 (W., v. M.). $n_D^{21,5}$: 1,4528 (W., v. M.). — Geht beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade hauptsächlich in 1-Äthyl-cyclopenten-(1) über (W., v. M.).

8. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(1)*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) durch Methylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* 34, 3950). — Kp_{94}: 88,5—89°; Kp_{760}: 143—145° (geringe Zers.); D_4^{19}: 0,8935; n_D^{19}: 1,4434; α: +1,49° (l = 0,25 dcm) (Z.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1044,4 Cal. (SUBOW, Ж. 35, 821; *C.* 1903 II, 1415). — Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12}, in welchem die Anwesenheit von rechtsdrehendem 3-Methyl-1-methylen-cyclopentan nachgewiesen wurde (Z., B. 34, 3950; vgl. *B.* 35, 2492).

9. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(2)*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\\H_2C\cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!>CH\cdot OH$.

a) Rechtsdrehende Form. Die Bildung ist nicht angegeben. — Kp: 160—161°. D_4^{18}: 0,8931. $[\alpha]_D$: +6,72°. Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* 39, 1534; Ж. 38, 982.

b) Inaktive Form. *B.* Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2) mit Natrium und feuchtem Äther (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* 29, 404). — Kp_{744}: 154°; D^0: 0,9224 (Z., R.). Mischbar mit Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., R.). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols bei konstantem Druck: 1040,9 Cal., bei konstantem Vol. 1039,2 Cal. (SUBOW, Ж. 33, 722; *C.* 1902 I, 161).

10. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(4)*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix}CH_3\cdot HC-CH_2\\HO\cdot HC-CH_2\end{matrix}\!>CH\cdot CH_3$. Die Bildung ist nicht angegeben. — Kp: 154—155°. D^{18}: 0,9083. Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* 39, 1534; Ж. 38, 982.

11. ***1-[Propylol-(1¹)]-cyclobutan, Äthyl-cyclobutyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Propionylcyclobutan mit Natrium und feuchtem Äther (W. H. PERKIN jun., SINCLAIR, *Soc.* 61, 54). — Flüssig. Kp_{754}: 162°. D_4^4: 0,9092; D_{15}^{15}: 0,9007; D_{25}^{25}: 0,8945. Magnetische Rotation: P., S.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = C_4H_7\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid (W. H. PERKIN jun., SINCLAIR, *Soc.* 61, 56). — Flüssig. Kp: 178—179°.

12. ***1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclobutan, Dimethyl-cyclobutyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclobutancarbonsäureäthylester (KISHNER, Ж. 37, 511; *C.* 1905 II, 761). — Stark nach Menthol riechende (K., Ж. 40, 679) Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt (K., Ж. 37, 511). Kp_{760}: 147°; D_0^{20}: 0,8952; n_D^{20}: 1,4457 (K., Ж. 37, 511; *C.* 1905 II, 761). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht 2-Brom-1.1-dimethyl-cyclopentan, welches gegen wäßr. Kalilauge beständig ist, und 1-Brom-1.2-dimethyl-cyclopentan, welches von wäßr. Kalilauge oder beim Destillieren mit Wasserdampf in 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) verwandelt

wird (K., Ж. 40, 999; C. 1908 II, 1859). Analog verläuft die Reaktion zwischen Dimethyl-cyclobutyl-carbinol und HI in der Kälte (K., Ж. 40, 1005; C. 1908 II, 1859). Beim Erhitzen mit Oxalsäure erhält man 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) und das neutrale Oxalat des β-Cyclobutyl-propylalkohols (s. u.) (K., Ж. 40, 678, 1010; C. 1908 II, 1342, 1859).

13. ***1-[Methoäthylol-(1²)]-cyclobutan, β-Cyclobutyl-propylalkohol*** $C_7H_{14}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. KISHNER, Ж. 40, 996; C. 1908 II, 1859. — B. Man erhitzt Dimethyl-cyclobutyl-carbinol mit krystallinischer Oxalsäure, destilliert nach Zugabe von Wasser das entstandene 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) ab, äthert den nicht flüchtigen Anteil des Reaktionsproduktes aus und verseift ihn mit wäßr. Kalilauge (KISHNER, Ж. 40, 678; C. 1908 II, 1342). Siehe auch das Acetat. — Nach Pfefferminzöl riechende Krystalle. F: 27–28°; Kp_{773}: 157°; D_0^{32}: 0,9057; n^{31}: 1,4489 (K., Ж. 40, 679; C. 1908 II, 1342). — Wird von Dichromat und Schwefelsäure zum Aldehyd $C_7H_{12}O$ oxydiert (K., Ж. 40, 680; C. 1908 II, 1342). Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Destillation des Bromids mit Wasserdampf wird 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) erhalten (K., Ж. 40, 683; C. 1908 II, 1342).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = C_4H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. B. Aus 1-[Methoäthylol-(1²)]-cyclobutan (KISHNER, Ж. 40, 680; C. 1908 II, 1342) oder aus Dimethyl-cyclobutyl-carbinol (K., Ж. 40, 996; C. 1908 II, 1859) und Essigsäureanhydrid. — Kp_{751}: 171°; D_0^{15}: 0,9403; n_D^{15}: 1,4359 (K., Ж. 40, 680; C. 1908 II, 1342).

14. ***1-[1¹-Metho-propylol-(1¹)]-cyclopropan, Methyl-äthyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. B. Aus Äthylcyclopropylketon und Methylmagnesiumbromid oder aus Methylcyclopropylketon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, C. 1909 I, 1859; R. 28, 224). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 141–142°. D^{20}: 0,90119. n_D^{20}: 1,44135. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht β-Cyclopropyl-β-butylen.

15. ***1-[1¹-Metho-propylol-(1¹)]-cyclopropan, Isopropyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isopropylcyclopropylketon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, C. 1909 I, 1859; R. 28, 191). — Zähe, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{769}: 151–152°. n_D: 1,43643.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = C_3H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BRUYLANTS, C. 1909 I, 1859; R. 28, 191). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 171–173°.

5. Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$.

1. ***1-Methyl-cycloheptanol-(1)*** $C_8H_{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_3$. B. Aus Suberon und Methylmagnesiumjodid (ZELINSKY, Ж. 33, 729; 37, 962; Bl. [3] 28, 634; [4] 2, 1319; WALLACH, A. 345, 140). — Dicke, unangenehm und durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 183–185° (W.). 183–184° (MENSCHUTKIN, Soc. 89, 1543; Ж. 38, 984), 183,5° (korr.) (Z.). D_4^{21}: 0,9392 (Z.); D^{22}: 0,9285 (W.). n_D^{22}: 1,4677 (W.). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols bei konstantem Druck. 1201,4 Cal. (SUBOW, Ж. 35, 822; C. 1903 II, 1415). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumdisulfat 1-Methyl-cyclohepten-(1) (W.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: M.

2. ***1-Äthyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_2H_5)\cdot OH$. B. Aus Cyclohexanon und Äthylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, C. r. 138, 1321; Bl. [3] 33, 75; A. ch. [8] 10, 544; WALLACH, MENDELSOHN-BARTHOLDY, A. 360, 50). — Campherartig riechende Prismen. F: 33° (S., MA.). Kp_{20}: 76°; Kp_{760}: 166° (geringe Zers.) (S., M.); Kp: 166° (W., M.-B.). $D^{21,5}$: 0,927 (W., M.-B.). Unlöslich in Wasser (S., MA.). n_D: 1,4638 (W., M.-B.). — Liefert bei ½-stdg. Erwärmen mit $ZnCl_2$ im Wasserbade 1-Äthyl-cyclohexen-(1) (S., M.; W., M.-B.).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{10}(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. B. Aus 1-Äthyl-cyclohexanol-(1) und Essigsäureanhydrid (SABATIER, MAILHE, C. r. 138, 1323; Bl. [3] 33, 77; A. ch. [8] 10, 544). — Flüssigkeit vom Geruch der gebratenen Äpfel. Kp_{760}: 190°. n_D^{12}: 1,448.

3. ***1-[Äthylol-(1¹)]-cyclohexan, Methyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Acetaldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1050; ZELINSKY, Ж. **37**, 632; *Bl.* [4] **2**, 1122; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 537). — Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, campherartigem Geruch. Kp_{755}: 189° (korr.) (S., MA.); Kp_{15}: 81—82° (Z.); Kp_{11}: 87° (B.). D_0^0: 0,9456; D_4^{12}: 0,930 (S., MA.); D_4^0: 0,942 (B.); D^0: 0,9456 (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 984); D_4^{18}: 0,9068 (Z.). n_D^{12}: 1,468 (S., MA.). — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Bd. V, S. 72 No. 7) (S., MA.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 984.

4. ***1-[Äthylol-(1²)]-cyclohexan, β-Cyclohexyl-äthylalkohol*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer äther. Lösung von Hexahydrobenzylmagnesiumjodid mit Paraformaldehyd (ZELINSKY, *B.* **41**, 2628). — Nach Rosenöl riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 97—100°; Kp_{745}: 206—207°. D_4^{20}: 0,9153. n_D^{20}: 1,4647.

5. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{---} CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **87**, 1494; **81**, 70). Durch Reduktion des 1.1-Dimethyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **144**, 144; *Bl.* [4] **3**, 785). — Farbloses, campherartig riechendes Öl, das in der Kälte zu Nadeln erstarrt. F: 10—11° (C., R., *Soc.* **87**, 1494), ca. 12° (B.). Kp_{15}: 78° (B.); Kp_{35}: 99,5° (C., R., *Soc.* **87**, 1491). D_4^{1}: 0,9199; $D_4^{14,1}$: 0,91279; D_{15}^{15}: 0,9129; D_{25}^{25}: 0,9073 (W. H. PERKIN sen., *Soc.* **87**, 1491). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther (C., R., *Soc.* **87**, 1494). $n_\alpha^{14,1}$: 1,45944; $n_\beta^{14,1}$: 1,46767; $n_\gamma^{14,1}$: 1,47250 (P.). Magnetische Rotation: P. — Liefert durch Oxydation β.β-Dimethyl-adipinsäure (C., R., *Soc.* **87**, 1495). Gibt in Alkohol mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, welche sich in Blauviolett verwandelt und dann verschwindet (C., R., *Soc.* **87**, 1494).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Alkohols mit Acetylchlorid (C., R., *Soc.* **87**, 1495). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{752}: 194—195°. Riecht campherartig. — Gibt in Alkohol mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette vergängliche Färbung.

6. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH_2 - CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Methylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 21; *A. ch.* [8] **10**, 551). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 166° (korr.); D_0^0: 0,9365; D_4^{14}: 0,926; n_D^{14}: 1,463 (S., M.). — Liefert bei der Einw. von $ZnCl_2$ (S., M.) oder von wäßr. Oxalsäure (ZELINSKY, GORSKY, *B.* **41**, 2634; Ж. **40**, 1402) 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (s. Bd. V, S. 72 No. 10, S. 73 No. 11 und Fußnote 2 zu S. 72).

7. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(4)*** $C_8H_{16}O = HO\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Neben viel o-Xylol und etwas 1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(4) durch Hydrierung von 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 553; *A. ch.* [8] **10**, 568). — Flüssig. Kp_{755}: 189° (korr.). D_4^0: 0,9261; D_4^{16}: 0,9073. n_D^{16}: 1,458. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder beim Überleiten über Kupfer bei 300° 1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(4).

8. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>C(OH)\cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Methylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, *B.* **34**, 2880), neben einem flüssigen Stereoisomeren vom Kp_{14}: 66—68°, von dem es durch Destillation getrennt wird (Z., *B.* **35**, 2679). — Nadelbüschel (aus Petroläther) von angenehm erfrischendem Geruch; F: 71—72°; Kp_{14}: 68—69°; leicht flüchtig; $[\alpha]_D$: +7° 15′ (in Petroläther) (Z., *B.* **35**, 2679). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1204,5 Cal. (SUBOW, Ж. **35**, 822; *C.* **1903** II, 1415). — Liefert bei der Wasserabspaltung mit krystallisierter Oxalsäure bei 120° rechtsdrehendes (vielleicht nicht ganz einheitliches) 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3) (Bd. V, S. 73) (ZELIN., ZELIKOW, *B.* **34**, 3255). Geschwindigkeit der Veresterung eines Präparates (vom F: 45—48° und Kp_{752}: 168°) durch Essigsäureanhydrid: MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983.

b) Inaktive Form. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Methylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 21; *A. ch.* [8] **10**, 555). — Dicke, etwas campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 169° (korr.). D_0^0: 0,9218; D_4^{14}: 0,911. n_D^{14}: 1,458. — Geht bei der Einw. von $ZnCl_2$ in 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3) (Bd. V, S. 73 No. 13b) über.

9. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (ZELINSKY, *B.* **23**, 781). — Kp_{755}: 174,5° (Z.). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Alkohols bei konstantem Vol.: 1206,0 Cal., bei konstantem Druck: 1208,0 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161).

10. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4)*** $C_8H_{16}O = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 569). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 179° (korr.). D_4^0: 0,9235; D_4^{16}: 0,9119. n_D^{16}: 1,458. — Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder beim Überleiten über Kupfer bei 300° in 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) über (SA., M.). Liefert bei der Einw. von $ZnCl_2$ 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3) (Bd. V, S. 73 No. **13b**) (SA., M.). Zerfällt beim Überleiten über $AlPO_4$ bei 300—350° in Wasser und Dimethylcyclohexene (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 569). — Flüssig. Kp_{765}: 198° (korr.). D_4^{14}: 0,9405. n_D^{14}: 1,442.

11. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden aufgeführten Präparate ist fraglich.

a) Von Knoevenagel als „cis-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Wurde erhalten, als die (ursprünglich als Dimethylcyclohexenol betrachtete) „trans"-Form (s. u.) einer folgeweisen Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zink unterworfen wurde (KNOEVENAGEL, MC GARVEY, *A.* **297**, 128, 160). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{756}: 187—187,5° (K., MC G.); Kp_{760}: 185° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983). D^{21}: 0,9109 (ME.); D_4^{21}: 0,9109 (K., MC G.). n_D^{21}: 1,4540 (K., MC G.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (K., MC G.). — Liefert bei der Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) (K., MC G.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: ME. Liefert ein bei 110° schmelzendes Phenylcarbamat (Syst. No. 1625) (K., MC G.).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, MC GARVEY, *A.* **297**, 127, 162). — Kp_{760}: 201—202° (korr.). D_4^{21}: 0,9226. n_D^{21}: 1,4370.

b) Von Knoevenagel als „trans-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Durch Reduktion des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) (K., *A.* **289**, 143) oder des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(5) (K., WEDEMEYER, *A.* **297**, 181) mit Natrium und siedendem Alkohol. — Die trans-Form bildet nach KNOEVENAGEL (*A.* **289**, 143; K., W., *A.* **297**, 182) ein dickflüssiges Öl, nach MENSCHUTKIN (*Soc.* **89**, 1534; Ж. **38**, 983), dessen von ZELINSKY stammendes Präparat anscheinend auf dem gleichen Wege gewonnen wurde (vgl. ZELINSKY, PRZEWALSKI, Ж. **37**, 629; *Bl.* [4] **2**, 1121), Krystalle vom Schmelzpunkt 37—38°[1]). Kp: 187—187,5° (korr.); D^{16}: 0,9019; n_D: 1,45739 (K., W.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1193,1 Cal., bei konstantem Druck: 1195,1 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Wird durch Erhitzen mit P_2O_5 in 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) verwandelt (K., W.). Liefert ein bei 107° schmelzendes Phenylcarbamat (Syst. No. 1625) (K., W., *A.* **297**, 182 Anm. 72). Geschwindigkeit der Veresterung durch Essigsäureanhydrid: ME.

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Acetylchlorid bei 0° (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 145; vgl. K., *A.* **297**, 127). — Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Wahrscheinlich nicht ganz rein. Kp: 195—196°.

12. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(x), Oktonaphthenalkohol*** $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_9\cdot OH$. *B.* Durch Einw. methylalkoholischer Kalilauge auf das Acetat (s. u.), das neben viel Oktonaphthylen C_8H_{14} aus einem Chloroktonaphthen $C_8H_{15}Cl$ vom Siedepunkt 167—168° (vgl. Bd. V, S. 38) durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° entsteht (SHUKOWSKI, Ж. **24**, 204; *B.* **25** Ref., 571; vgl. JAKOWKIN bei MARKOWNIKOW, Ж. **16** II, 294). — Dicke Flüssigkeit. Kp: 182,5—184,5°; D_0^0: 0,8920; D_0^{20}: 0,8790; unlöslich in Wasser (SH.).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* siehe oben beim Alkohol. — Flüssig. Kp: 195—200°; D_0^0: 0,9275; D_0^{20}: 0,9106 (SHUKOWSKI, Ж. **24**, 203; *B.* **25** Ref., 571).

---

[1]) Vgl. auch die Arbeit von v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN (*A.* **410**, 260, 278), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

13. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH_3$.
B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Methylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 21; *A. ch.* [8] **10**, 558). — Nadeln von durchdringendem Geruch. F: 50°. Kp: 170° (korr.). — Geht bei der Einw. von $ZnCl_2$ (S., M.) oder bei der Behandlung mit wäßr. Oxalsäure (ZELINSKY, GORSKY, *B.* **41**, 2632; *Ж.* **40**, 1401) in 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1) (vgl. Bd. V, S. 74 Anm.) über.

14. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2)*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.
B. Durch Hydrierung von 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 555; *A. ch.* [8] **10**, 570). — Flüssig. Kp: 178,5° (korr.). D_4^0: 0,9218; D_4^{16}: 0,9073. n_D^{16}: 1,455. — Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder beim Überleiten über Kupfer bei 300° in 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) über.

15. ***4-Methyl-1-methylol-cyclohexan, [4-Methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man übergießt 30 g auf 80° erwärmtes Natrium mit einer Lösung von 30 g 4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester in 150 ccm Alkohol und steigert die Temperatur auf 130° (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1078). — Flüssig. Kp_{768}: 197—198°. Riecht nach Amylalkohol und Pfefferminz.

16. ***1-Methoäthyl-cyclopentanol-(3)*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}HO\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-1-methoäthyl-cyclopentan und Natriumnitrit (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **146**, 235). Durch Reduktion von 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(3) mit Natrium und Alkohol (BOU., BL., *C. r.* **147**, 1315). — Flüssig. Kp_{17}: 81—82° (BOU., BL., *C. r.* **146**, 235); Kp_{22}: 98° (BOU., BL., *C. r.* **147**, 1315). — Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(3) (BOU., BL., *C. r.* **146**, 235).

17. ***1-Methyl-2-[äthylol-(2¹)]-cyclopentan*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}H_2C — CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3\\H_2C\cdot CH_2>CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$.
B. Durch Reduktion von 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) mit Natrium und feuchtem Äther, neben einer Verbindung $C_{16}H_{28}O_2$ (s. bei 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1), Syst. No. 616) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **57**, 245). — Flüssig. Kp: 180°. Riecht nach Menthol. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **57**, 249). — Flüssig. Kp_{130}: 145—150°.

18. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclopentanol-(3)*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\\H_2C — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.
B. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Syst. No. 612) durch Äthylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* **34**, 3952). — Kp_{21}: 71°. D_4^{19}: 0,8974.

19. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(2)*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(CH_3)(OH)\\H_2C — CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch eiskalte verdünnte Schwefelsäure (BLANC, *C. r.* **142**, 1085; *Bl.* [4] **5**, 26). — Nadeln von campherartigem, durchdringend schimmeligem Geruch. F: 37°. Kp_{15}: 60°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder mit Essigsäureanhydrid in Wasser und 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2) (Isolaurolen).

20. ***1-Äthopropyl-cyclopropanol-(1?)*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}H_2C\\H_2C\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$ (?).

Äthyläther, 1(?)-Äthoxy-1-äthopropyl-cyclopropan $C_{10}H_{20}O = C_3H_4(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)_2$ (?). *B.* Aus γ-Brom-γ-cyclopropyl-pentan und alkoh. Kali in geringer Menge, neben γ-Cyclopropyl-β-amylen (?) (Bd. V, S. 76) (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 222). — Flüssig. Kp: 176—178°. D^{20}: 0,813.

21. ***1-[Äthopropylol-(1¹)]-cyclopropan, Diäthyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = \begin{smallmatrix}H_2C\\H_2C\end{smallmatrix}>CH\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyclopropancarbonsäureäthylester und Äthyl-

magnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 219). — Farblose, stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 158—159°. D^{20}: 0,9055. n_D^{20}: 1,44638. — Reagiert mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Bildung von γ-Chlor- oder γ-Brom-γ-cyclopropyl-pentan. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure entsteht hauptsächlich γ-Cyclopropyl-β-amylen (?) (Bd. V, S. 76).

22. ***1-Methylol-2.3-diäthyl-cyclopropan, [2.3-Diäthyl-cyclopropyl]-carbinol*** $C_8H_{16}O = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC \\ C_2H_5\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Methylesters der Diäthylcyclopropencarbonsäure $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC \\ C_2H_5\cdot C \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 894) mit Natrium und absol. Alkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1142). — Kp_{15}: 90°. Riecht minzenartig.

Brenztraubensäureester $C_{11}H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{15}: 120° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] **5**, 1142).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{12}H_{21}O_3N_3 = (C_2H_5)_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 114° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1142).

6. Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$.

1. ***1-Äthyl-cycloheptanol-(1)*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Suberon und Äthylmagnesiumjodid (ZELINSKY, Ж. **33**, 729; *Bl.* [3] **28**, 634). — Kp: 198—199°.

2. ***1.2-Dimethyl-cycloheptanol-(1)*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3) \\ H_2C-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_3$.

2-Jod-1.2-dimethyl-cycloheptanol-(1) $C_9H_{17}OI = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CI(CH_3) \\ H_2C-CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2-Dimethyl-cycloheptandiol-(1.2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 100° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **59**, 224). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 230—260° entsteht 1.2-Dimethyl-cycloheptan (?) (Bd. V, S. 41).

3. ***1-Propyl-cyclohexanol-(1)*** $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexanon und Propylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 544). — Zähe, campherartig riechende Flüssigkeit, die bei —50° noch nicht erstarrt. Kp_{20}: 85°; Kp_{760}: 180° (Zers.). D_0^0: 0,945; D_4^{12}: 0,934. Unlöslich in Wasser. n_D^{12}: 1,468. — Geht durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160° bei der Einw. von Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat (S., M.) oder Kaliumdisulfat (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **380**, 58) in 1-Propyl-cyclohexen-(1) über.

4. ***1-[Propylol-(1¹)]-cyclohexan, Äthyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumjodid und Propionaldehyd in Äther (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2232). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 199—201°. — Geht beim Behandeln mit Chromsäure in 50%iger Essigsäure in Äthyl-cyclohexyl-keton über.

5. ***1-[Propylol-(1²)]-cyclohexan. Methyl-hexahydrobenzyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexahydrobenzylmagnesiumjodid und Acetaldehyd in Äther (FREUNDLER, *C. r.* **142**, 344; *Bl.* [3] **35**, 550). — Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch. Kp: 201—202°. Schwer löslich in Wasser.

6. ***1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexan, Dimethyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Aceton (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 539). Aus Hexahydrobenzoesäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**,

668; HELL, SCHAAL, *B.* **40,** 4165). — Farblose Flüssigkeit von campher- oder mentholartigem Geruch. Erstarrt in flüssiger Luft und wird bei —30° wieder sirupös (P., MAT.). Kp_{14}: 85° bis 86° (H., SCH.); Kp_{20}: 96° (SA., MAI.); Kp_{743}: 195—196° (P., MAT.). D_4^0: 0,938; D_4^{13}: 0,928 (SA., MAI.). n_D^{13}: 1,472 (SA., M.). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (H., SCH.) sowie beim Erhitzen mit Zinkchlorid (SA., MAI.) oder Kaliumdisulfat (P., MAT.) entstehen Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Bd. V, S. 77 No. 5).

7. ***1-Methyl-2-äthyl-cyclohexanol-(2)*** $C_9H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Äthylmagnesiumjodid (MURAT, *A. ch.* [8] **16,** 116). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{745}: 181—182°. D^0: 0,9356; D^{20}: 0,9235. n_D^{20}: 1,458. — Geht unter dem Einfluß von $ZnCl_2$ in 1-Methyl-2-äthyl-cyclohexen (Bd. V, S. 78 No. 8) über.

Acetat $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_9(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-äthyl-cyclohexanol-(2) und Essigsäureanhydrid (MURAT, *A. ch.* [8] **16,** 117). — Fruchtartig riechende *Flüssigkeit.* Kp: 196—198°. D^0: 0,946.

8. ***1-Methyl-2-[äthylol-(2[1])]-cyclohexan, Methyl-[2-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-2-äthylon-cyclohexen-(1) (Syst. No. 616) mit 40 At.-Gew. Natrium in feuchtem Äther, neben einer öligen Verbindung $C_{18}H_{32}O_2$ (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57,** 21). — Flüssigkeit von mentholartigem Geruch. Kp: 195—200°; Kp_{40}: 130—133°. Schwer löslich in Wasser, mischt sich mit organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Reduktion des entstandenen Jodids mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor bei 230—240° in 1-Methyl-2-äthyl-cyclohexan verwandelt.

Acetat $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57,** 22). — Flüssig. Kp: 204—208°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

9. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(3)*** $C_9H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Äthylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, *B.* **34,** 2881). — Kp_{16}: 80—81°. D_4^{19}: 0,8995; n_D^{19}: 1,4545; $[\alpha]_D$: +1,48° (Z.). — Liefert bei der Wasserabspaltung mit krystallisierter Oxalsäure bei 120° rechtsdrehendes 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen (Bd. V, S. 78 No. 9) (Z., ZELIKOW, *B.* **34,** 3255).

10. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanol-(3)*** $C_9H_{18}O = C_2H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und absol. Alkohol (HALLER, *C. r.* **140.** 129). — Kp_{11}: 85—87°.

11. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanol-(4)*** $C_9H_{18}O = C_2H_5\cdot(HO)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Äthylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142,** 439; *A. ch.* [8] **10,** 559). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 89°. D_4^0: 0,9225; D_4^{16}: 0,9130. n_D^{16}: 1,460. — Liefert bei der Einw. von $ZnCl_2$ 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3).

Acetat $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_9(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142,** 439; *A. ch.* [8] **10,** 559). — Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp: 197° (korr.).

12. ***Methyl-äthylol-cyclohexan mit unbekannter Stellung der Seitenketten*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ [1]). *B.* Durch Behandlung der Fraktion vom Siedepunkt 100—102° des kaukasischen Erdöls mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid und Reduktion des entstandenen Ketons (ZELINSKY, Ж. **31,** 403; *Bl.* [3] **22,** 870; vgl. auch Z., Ж. **37,** 632; *Bl.* [4] **2,** 1122). — Kp: 191—192° (Z.); Kp_{764}: 191° (SUBOW, Ж. **33,** 714). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1355,7 Cal., bei konstantem Vol.: 1353,4 Cal. (SUBOW, Ж. **33,** 722; *C.* **1902** I, 161).

13. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(4)*** $C_9H_{18}O = HO\cdot HC<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol

[1]) Vgl. SUBOW, Ж. **45,** 249; *C.* **1913** I, 2027.

(WALLACH, SCHEUNERT, *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 106). — Dickes, campherartig riechendes Öl. Kp: 192—193°.

14. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5), Dihydroisophorol*** $C_9H_{18}O$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen sind fraglich.

a) Von Knoevenagel als „cis-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Wurde erhalten, als die (ursprünglich als Trimethylcyclohexenol betrachtete) „trans-"Form (s. u.) einer folgeweisen Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zink unterworfen wurde (KNOEVENAGEL, FISCHER, *A.* **297**, 128, 196). — Ölige Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt. Riecht nach Menthol. Kp_{12}: 92°; Kp_{750}: 201—203°; Kp: 202—204° (korr.); D_4^{16}: 0,9006; D_4^{40}: 0,8906; n_D^{16}: 1,4550 (KN., FI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Dihydroisophoron (KN., FI.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 120° entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3) (α-Cyclogeraniolen) (KN., FI.; vgl. WALLACH, FRANKE, *A.* **324**, 114). Liefert mit Acetylchlorid ein bei ca. 209—210° siedendes Acetat (KN., FI.).

b) Von Knoevenagel als „trans-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Durch Reduktion von Isophoron $HC<\frac{C(CH_3)\cdot CH_2}{CO \text{---} CH_2}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 616) mit Natrium in wasserhaltigem Äther oder in absol. Alkohol (KERP, *A.* **290**, 139; KNOEVENAGEL, FISCHER, *A.* **297**, 194). — Krystallinisch. Riecht ähnlich wie Menthol. F: **34,5°** (KN., F.), **37°** (KE.). Kp_{15}: 87° (KE.); Kp_{15}: 95°; Kp_{770}: 196,5° (KN., F.). D_4^{40}: 0,8778 (KN., F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Dihydroisophoron (KN., F.). Bei der Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd bei 120° (KN., F.) oder mit Zinkchlorid entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3) (α-Cyclogeraniolen) (WALLACH, FRANKE, *A.* **324**, 114). Liefert mit Acetylchlorid ein bei ca. 209—210° siedendes Acetat (KN., F.).

15. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexanol-(2), Pulenol*** $C_9H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{---} CH_2}>C(CH_3)_2$.

a) ***Inaktives Pulenol*** $C_9H_{18}O$. *B.* Aus 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1814). — Riecht krauseminzartig. Kp_{748}: 185—187°; Kp_{23}: 90—92°. $D_4^{16,5}$: 0,9082. $n_\alpha^{16,5}$: 1,46064; $n_D^{16,5}$: 1,46319; $n_\beta^{16,5}$: 1,46961; $n_\gamma^{16,5}$: 1.47486. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Pulenon.

b) ***Pulenol*** $C_9H_{18}O$ ***aus Pulegon.*** *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehendem Pulenon (aus Pulegon) $CH_3\cdot CH<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ mit Natrium und Alkohol oder besser feuchtem Äther (WALLACH, *C.* **1902** I, 1294; W., KEMPE, *A.* **329**, 87). — Beim Verreiben mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp: 187—189°. D^{20}: 0,8955. n_D^{20}: 1,4569. — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 150° oder $ZnCl_2$ auf 160—170° Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Bd. V, S. 79 No. 15 und 16).

16. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(3)*** $C_9H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH(OH)\cdot CH(CH_3)}{CH_2 \text{---} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und feuchtem Äther (ZELINSKY, REFORMATSKI, *B.* **28**, 2945). — Mentholartig riechendes Öl. Kp_{747}: 193—195°; D_4^{17}: 0,9119 (Z., R., *B.* **28**, 2945). — Liefert bei der Reduktion 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan (Z., R., *B.* **29**, 214).

17. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(x), Nononaphthenalkohol, Enneanaphthenalkohol*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_8\cdot OH$. *B.* In sehr geringer Menge aus Jodnononaphthen $C_9H_{17}I$ (Bd. V, S. 44) und feuchtem Silberoxyd in Äther (KONOWALOW, Ж. **16** II, 296; Ж. **22**, 127; *B.* **18** Ref., 187). Aus seinem Acetat (s. u.) durch Verseifung mit wäßr.-methylalkoholischer Kalilauge bei 80° (K., Ж. **22**, 127; *B.* **23** Ref., 431). — Flüssig. Kp: 189° bis 192°. D_{20}^{20}: 0,8972; D_0^0: 0,9111. Schwer löslich in Wasser. — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, eine Säure $C_6H_{12}O_2$ usw.; als primäres Oxydationsprodukt scheint ein Keton aufzutreten (K., Ж. **22**, 142, 147).

Äther des Nononaphthenalkohols $C_{18}H_{34}O = (C_9H_{17})_2O$. *B.* Aus Jodnononaphthen und Silberoxyd in Äther (KONOWALOW, Ж. **22**, 130; *B.* **23** Ref., 431). — Dickflüssig. Kp_{750}: 300,5° (korr.). D_{20}^{20}: 0,8662.

Acetat des Nononaphthenalkohols $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Jodnononaphthen mit Silberacetat und Eisessig bei 120° (K., Ж. **22**, 124; *B.* **23** Ref., 431). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Kp: 208,5° (korr.). D_{20}^{20}: 0,9200; D_0^{20}: 0,91836.

18. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(2)*** $C_9H_{18}O$ = H_2C——CH_2 / $CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH)$ >$CH \cdot CH(CH_3)_2$. Über das optische Verhalten der nachstehend unter a und b beschriebenen Verbindungen, die ihrer Herkunft nach optisch aktiv gewesen sein könnten, ist nichts bekannt.

a) ***Dihydrocamphorylalkohol*** $C_9H_{18}O$ = H_2C——CH_2 / $CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH)$ >$CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Campherphoron $H_2C \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot CO$ >$C{:}C(CH_3)_2$ mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **35**, 1022; SE., SCHOELLER, *B.* **37**, 237). — Riecht nach Menthol. Kp: 185° bis 192°; D^{20}: 0,899; n_D^{20}: 1,4604 (SE., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Dihydrocampherphoron $C_9H_{16}O$ (SE., SCH.). Beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure entsteht 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1 oder 2) (Bd. V, S. 80) (SE., SCH.).

Acetat $C_{11}H_{20}O_2 = C_9H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEMMLER, SCHOELLER, *B.* **37**, 237). — Flüssig. Kp_{14}: 92° bis 94°. D: 0,930. n_D: 1.432.

b) ***Dihydropulegenol*** $C_9H_{18}O$ = H_2C——CH_2 / $CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH)$ >$CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Pulegenon $H_2C \cdot CH$ / $CH_3 \cdot HC \cdot CO$ >$C \cdot CH(CH_3)_2$ mit Natrium in Äther oder Alkohol (WALLACH, THEDE, *C.* **1902 I**, 1295; W., COLLMANN, TH., *A.* **327**, 135). — Kp_{15}: 77—78°. — Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht Dihydropulegenon $C_9H_{16}O$.

19. ***1.2-Dimethyl-4-[äthylol-(4¹)]-cyclopentan*** $C_9H_{18}O$ = $H_2C \cdot CH(CH_3)$ / $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC$——$CH_2$ >$CH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Dipropyläthylmethan beim Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-[äthylol-(4¹)]-heptan (Bd. I, S. 424) mit Zinkstaub und Alkohol (OBERREIT, *B.* **29**, 2004). — Kp: 158—159°.

20. ***1.4-Dimethyl-2-[äthylol-(2¹)]-cyclopentan*** $C_9H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC$—— CH_2 / $H_2C \cdot CH(CH_3)$ >$CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1.4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) mit überschüssigem Natrium und feuchtem Äther (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 79). — Flüssigkeit von mentholartigem Geruch. Kp_{100}: 184—187°. — Das Acetylderivat siedet bei 200—202°.

21. ***1.1.2.3-Tetramethyl-cyclopentanol-(2)*** $C_9H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)(OH)$ / H_2C———CH_2 >$C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) und Methylmagnesiumjodid (BLANC, *C. r.* **145**, 683). — Etwas ölige Flüssigkeit von intensivem Campher- und Schimmelgeruch, die bei —15° noch nicht erstarrt. Kp_{18}: 72°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Verlust von Wasser in 1.1.2.3-Tetramethyl-cyclopenten-(2) (Campholen) über.

22. ***1.1.2-Trimethyl-3-methylol-cyclopentan, Dihydro-β-campholytalkohol*** $C_9H_{18}O$ = $HO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CH(CH_3)$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isolauronolsäureäthylester oder -amid mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **142**, 284). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit. Kp: 198°. $D_4^{21,5}$: 0,9056. $n_D^{21,5}$: 1,4641.

Brenztraubensäureester $C_{12}H_{20}O_3 = C_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, wenig angenehmem Geruch. Kp_{17}: 140—142° (B., *C. r.* **142**, 284).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = C_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (B., *C. r.* **142**, 284).

23. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanol-(2), Camphelylalkohol*** $C_9H_{18}O$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(OH)$ / H_2C——$CH(CH_3)$ >$C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Silbernitrit auf salzsaures 2-Amino-1.1.2.5-tetramethyl-cyclopentan (erhalten durch HOFMANNschen Abbau des Amids der rechtsdrehenden Campholsäure und Verseifung des entstandenen Isocyanats) (Syst. No. 1594)

(ERRERA, G. 23 II, 510). — Leicht flüchtige Prismen von Camphergeruch. F: 25—26°. Kp: 179—180°. Liefert ein sublimierbares, bei 36—37° schmelzendes Hydrat $C_9H_{18}O + \frac{1}{2}H_2O$. — Wird durch Erhitzen mit Essigsäure auf 155° nicht verestert, sondern in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff verwandelt.

24. ***1-[Äthopropylol-(1¹)]-cyclobutan, Diäthyl-cyclobutyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>CH\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Cyclobutancarbonsäureäthylester (KISHNER, AMOSOW, Ж. 37, 517; C. 1905 II, 816). — Dicke Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch. Kp_{759}: 188—189°. D_4^0: 0,9176; D_4^{20}: 0,9010. Schwer löslich in Wasser. n_D^{20}: 1,4554.

7. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$.

1. ***1-Propyl-cycloheptanol-(1)*** $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Suberon und Propylmagnesiumjodid (ZELINSKY, Ж. 33, 729; 38, 473; Bl. [3] 28, 634; [4] 4, 999). — Kp_{16}: 104—106°.

2. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptanol-(3), Tetrahydroeucarveol*** $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{---}CH_2\text{---}CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Eucarvon $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_2 \\ HC\cdot CH:CH \end{matrix}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 620) bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol (WALLACH, KÖHLER, A. 339, 96, 106). Durch Reduktion von Tetrahydroeucarvon (W., K., A. 339, 112). — Flüssig. Kp: 216°; D^{24}: 0,9096; n_D: 1,4639 (WALLACH, Terpene und Campher [Leipzig 1914], S. 363). — Mit Chromsäure entsteht Tetrahydroeucarvon (W., K.).

3. ***1-[1²-Metho-propyl]-cyclohexanol-(1)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge aus Cyclohexanon und Isobutylmagnesiumbromid, neben Cyclohexanol und Isobutylen (SABATIER, MAILHE, C. r. 138, 1322; Bl. [3] 33, 75; A. ch. [8] 10, 545). — Kp_{20}: 102°. Unlöslich in Wasser.

4. ***1-Methyl-2-propyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CH_3) \end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Propylmagnesiumjodid (MURAT, A. ch. [8] 16, 117). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{34}: 97—98°. D^0: 0,9276; D^{20}: 0,919. n_D^{20}: 1,48. — Liefert bei der Einw. von Zinkchlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. V, S. 83 No. 2).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid MURAT, A. ch. [8] 16, 118). — Kp_{30}: 107—110°. D^0: 0,9650; D^{20}: 0,956. n_D^{20}: 1,465.

5. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) und Propylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, B. 34, 2881). — Kp_{18}: 94—96°; Kp_{759}: 198° bis 200° (fast ohne Zersetzung). D_4^{24}: 0,8903. n_D^{24}: 1,4566.

6. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des rechtsdrehenden 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanons-(3) (Ausgangsmaterial: Pulegon) mit Natrium und absol. Alkohol (HALLER, C. r. 140, 129). Durch 12-stdg. Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) mit Natriumpropylat auf 215—220°, neben linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und anderen Produkten (HALLER, MARCH, C. r. 140, 475; Bl. [3] 33, 698). — Ziemlich bewegliche, mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 102—104° (H.); Kp_{23}: 111—113° (H., M.). D_4^0: 0,9105; D_4^{14}: 0,8976 (H., M.). $[\alpha]_D^{19}$: —18° 12′ (H., M.).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid (H., M., C. r. 140, 477; Bl. [3] 33, 702). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 227—230°.

7. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (aus p-Kresol) und Propylmagnesiumjodid, neben Propylen und 1-Methyl-cyclohexanol-(4) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, **439**; *A. ch.* [8] **10**, **560**). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 97°. — Geht bei der Einw. von $ZnCl_2$ in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. V, S. 83 No. 5) über.

8. ***1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexanol-(2). o-Menthanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CH_2}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}>C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1081). — Dickes Öl. Kp_{25}: 93—95°. Riecht mentholartig. — Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 190° erhält man 1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexen-(1 oder 2) (Bd. V, S. 83 No. 6).

9. ***1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclohexan, Dimethyl-[2-methyl-cyclohexyl]-carbinol, o-Menthanol-(8)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CH_2}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Äthylester der festen Hexahydro-o-toluylsäure und Methylmagnesiumjodid in Äther (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1078). — Krystalle. F: ca. 56—58°. Kp_{16}: 97—98°. Sehr leicht löslich. Riecht mentholartig. — Liefert beim Kochen mit Kaliumpyrosulfat o-Menthen-(x) (Bd. V, S. 84).

10. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanol-(2) (?), m-Menthanol-(2) (?), m-Menthol*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH(OH)}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Man erwärmt 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclohexan mit alkoh. Schwefelsäure, verwandelt das Nitrosochlorid des entstandenen 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexens-(1) (?) (Bd. V, S. 84) in das 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(2) (?) (Syst. No. 617) und reduziert dieses in alkoh. Lösung mit Natrium (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 79). — Riecht pfefferminzartig. Kp: gegen 215°. — Beständig gegen $KMnO_4$-Lösung.

11. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanol-(3). m-Menthanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***m-Menthanol-(3) aus Pulegon.*** *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) und Isopropylmagnesiumjodid in Äther, neben größeren Mengen eines Kohlenwasserstoffes vom Kp_{14}: 152—153° (ZELINSKY, *B.* **34**, 2881). — Kp_{14}: 81—83°; Kp_{760}: 186—188°.

b) ***Inaktives m-Menthanol-(3).*** Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1104). — Sirup. Kp_{25}: 98—100°. Riecht mentholartig. — Gibt beim Kochen mit $KHSO_4$ m-Menthen-(x) (Bd. V, S. 84).

12. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanol-(5), m-Menthanol-(5), „symm. Menthol"*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH) \cdot CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Alkohole und ihrer Derivate sind ungewiß.

a) Von Knoevenagel als „cis-Form" bezeichneter Alkohol. *B.* Wurde erhalten, als die (ursprünglich als Methylmethoäthylcyclohexenol betrachtete) „trans"-Form (s. u.) folgeweise mit Eisessig-Jodwasserstoff und mit Zink behandelt wurde (KNOEVENAGEL, WIEDERMANN, *A.* **297**, 128, 169). — Schwerbewegliches, nach Menthol riechendes Öl, das wesentlich dünnflüssiger als die trans-Form ist. Kp_{749}: 224—225°; Kp_{760}: 226—227° (korr.). $D_4^{13,6}$: 0,9020. $n_D^{13,6}$: 1,46454. — Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 110—130° entsteht 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(4 oder 5) (Bd. V, S. 84).

b) Von Knoevenagel als „trans-Form" bezeichneter Alkohol. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 146) oder von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(5) (K., WEDEMEYER, *A.* **297**, 182) mit Natrium und Alkohol. — Dickes Öl von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 227—228° (korr.); D^{22}: 0,8989; n_D: 1,45965 (K., W.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln (K.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(4 oder 5) (K., W.).

13. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexan, Dimethyl-[3-methyl-cyclohexyl]-carbinol, m-Menthanol-(8)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

B. Aus Hexahydro-m-toluylsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1102). — Kp_{20}: 102°. Riecht mentholähnlich. — Liefert beim Behandeln mit $KHSO_4$ m-Menthen-(x) (Bd. V, S. 84).

14. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(1). p-Menthanol-(1), tert. Carvomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt Carvomenthen unter Kühlung mit Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in Eisessig um, behandelt das entstandene tertiäre Halogenid in Eisessig mit Silberacetat und verseift das erhaltene Acetat (BAEYER, *B.* **26**, 2270; vgl. KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 278). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{17}: 96—100°.

4¹-Chlor-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(1), 8-Chlor-p-menthanol-(1) $C_{10}H_{19}OCl = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Terpineol $CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ und 1 Mol.-Gew. Salzsäure in Eisessig (WALLACH, BOEDECKER, *A.* **350**, 158). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 74—75°. — Liefert beim Schütteln mit 2%iger wäßr. Kalilauge cis-Terpin.

4.4¹-Dibrom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(1), 4.8-Dibrom-p-menthanol-(1), γ-Terpineol-dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Terpineol $CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$ und Brom in Alkohol-Äther (BAEYER, *B.* **27**, 444). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 114—115°. — Gibt mit HBr in Eisessig 1.4.8-Tribrom-p-menthan.

Acetat des 4.8-Dibrom-p-menthanols-(1) $C_{12}H_{20}O_2Br_2 = CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Acetat des γ-Terpineols und Brom (BAEYER, *B.* **27**, 444). — Blätter (aus Äther-Alkohol). F: 103°.

Acetat des Chlornitroso-p-menthanols-(1), Nitrosochlorid des Acetats des γ-Terpineols $C_{12}H_{20}O_3NCl = CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C(NO)\cdot CCl(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CCl\cdot C(NO)(CH_3)_2$. Mol.-Gew. in Benzol: BAEYER, VILLIGER, *B.* **28**, 652. — *B.* Durch Zusatz einer konz. wäßr. Lösung von $NaNO_2$ zu einer Lösung von γ-Terpineol-acetat in alkoh. Salzsäure (BAEYER, *B.* **27**, 445). — Himmelblaue atlasglänzende Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 82° (BA.). Wird durch Erwärmen mit verd. Alkohol in die Komponenten gespalten (BA.). — Verhalten gegen Eisessig-Bromwasserstoff: BA.; BA., BLAU, *B.* **28**, 2295.

Acetat des Bromnitroso-p-menthanols-(1), Nitrosobromid des Acetats des γ-Terpineols $C_{12}H_{20}O_3NBr = CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C(NO)\cdot CBr(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Man vermischt eine Lösung von 2 g γ-Terpineol-acetat in 20 ccm Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ und versetzt unter Kühlung und Umschütteln mit 2—3 ccm 70%iger Bromwasserstoffsäure (BAEYER, BLAU, *B.* **28**, 2292). — Blaue Nadeln. F: 81—82°. — Verhalten gegen Eisessig-Bromwasserstoff: BA., BL.

15. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(2), p-Menthanol-(2), Hexahydrocarvacrol, Carvomenthol, Tetrahydrocarveol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Carvomenthol kann in 8 aktiven und 4 racemischen Formen auftreten. Die im folgenden beschriebenen Präparate dürften größtenteils Gemische von Stereoisomeren darstellen.

a) ***Rechtsdrehendes Carvomenthol aus Carvenon*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man verwandelt Dihydrocarvon (aus l-Carvon) durch Behandlung mit HBr in (aktives?) Carvenon (Syst. No. 617), reduziert dieses mit Natrium und Alkohol zu Carvomenthol und reinigt den rohen Alkohol (α_D: —3° 32′) durch Oxydation zu Carvomenthon und Reduktion des letzteren (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 271). — Kp: 220°. D_4^{20}: 0,8900. n_D: 1,46296. α_D: +1° 22′.

Acetat des rechtsdrehenden Carvomenthols $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkohol durch Acetanhydrid bei 150° (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 271). — Kp_{161}: 235—238°; Kp_{11}: 105—107°. D_4^{22}: 0,9280. n_D: 1,45079. $[\alpha]_D$: +4° 7'.

b) ***Aktives Carvomenthol aus d-Carvon*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot$ $CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das Acetat des rechtsdrehenden Dihydrocarveols $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ (aus d-Carvon durch Natrium und Alkohol) in Eisessig mit Jodwasserstoff, reduziert das Reaktionsprodukt mit Zink + Eisessig und verseift; das so erhaltene rohe Carvomenthol oxydiert man zu Carvomenthon und reduziert dieses mit Natrium in äther. Lösung wieder zu Carvomenthol (BAEYER, *B.* **26**, 822, 823). — Öl von schwachem Geruch nach Orangenblüten.

c) ***Aktives Carvomenthol aus d-α-Phellandren*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben akt. Carvomenthon und anderen Produkten durch Reduktion des rechtsdrehenden Nitro-α-phellandrens (Bd. V, S. 130, Z. 11 v. u.) mit Natrium und Alkohol, infolge weiterer Veränderung von intermediär auftretendem d-Carvotanaceton (WALLACH, HERBIG, *A.* **267**, 377; W., BESCHKE, *A.* **336**, 32). Das rohe Reduktionsprodukt wurde zu Carvomenthon oxydiert und dieses mit Natrium und Alkohol reduziert (W., H.). — Öl. Kp_{12}: 100—104°.

d) ***Aktives Carvomenthol aus l-α-Phellandren*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-α-Phellandren analog der unter c) aufgeführten Bildung. — Öl. Kp_{12}: 100—104° (W., H.).

e) ***Inaktives Carvomenthol aus Carvotanaceton*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von inaktivem (WALLACH, *A.* **336**, 38) p-Menthen-(1)-on-(6) (Carvotanaceton) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **27**, 896; vgl. WALLACH, *B.* **28**, 1959). — Dickes Öl. Kp: 219—220°; D^{17}: 0,9014; n_D: 1,4685 (S.).

f) ***Inaktives Carvomenthol aus Carvenon*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$.

α) Präparat von Kondakow, Lutschinin. *B.* Der aus d-Carvon analog dem rechtsdrehenden Carvomenthol (s. S. 26 unter a) gewonnene Alkohol wurde abweichend von diesem optisch inaktiv erhalten (K., L., *J. pr.* [2] **60**, 271). — D_4^{20}: 0,9080. n_D: 1,4690. $[\alpha]_D$: 0. Liefert optisch inaktive Derivate.

β) Präparat von Wallach. *B.* Aus inakt. Carvenon (erhalten durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf 1.2.8-Trioxy-p-menthan) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **277**, 130; vgl. auch MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 857; BREDT, *A.* **314**, 388). — Öl. Kp: 220°; D^{22}: 0,904; n_D: 1,4636 (W.). Aus dem Keton regenerierte Substanz lieferte folgende Daten: D^{23}: 0,90; n_D: 1,46246 (W.). — Wird von Chromsäure und Eisessig zu Carvomenthon oxydiert (W.).

g) ***Inaktives Carvomenthol aus Carvacrol, „α-Carvacromenthol"*** $C_{10}H_{20}O$ $= CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Nach BRUNEL (*C. r.* **141**, 1246) stereoisomer mit β-Carvacromenthol (s. u.). — *B.* Entsteht in geringer Menge (B., *C. r.* **145**, 1427) durch Hydrierung des Carvacrols über Nickel bei 160°, neben β-Carvacromenthol, von welchem es durch Fraktionieren getrennt wird (B., *C. r.* **137**, 1269; *Bl.* [3] **33**, 269; *C. r.* **141**, 1246). Wurde nicht völlig frei vom β-Isomeren erhalten. — Farbloses Öl. Geruch thymian- und safrolartig. Kp: gegen 219°.

h) ***Inaktives Carvomenthol aus Carvacrol, „β-Carvacromenthol"*** $C_{10}H_{20}O$ $= CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Nach BRUNEL (*C. r.* **141**, 1246) stereoisomer mit α-Carvacromenthol (s. o.). — *B.* Durch Hydrierung von Carvacrol über Nickel bei 120° (B., *C. r.* **137**, 1269; **141**, 1246; *Bl.* [3] **33**, 269). — Der durch Überführung in das saure Phthalat gereinigte Alkohol ist ein farbloses Öl von angenehmem Minzen- und Safrolgeruch, das bei —10° noch nicht erstarrt. Kp: 222°. D^0: 0,918. — Wird durch Überleiten über Kupfer bei 230—240° in Carvacrol und etwas Carvomenthen verwandelt (B., *C. r.* **150**, 1529). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig dasselbe Carvomenthon wie das Carvomenthol von WALLACH aus Carvenon (siehe oben f β) (B., *C. r.* **145**, 1428).

Formiat $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von krystallinischer Ameisensäure auf β-Carvacromenthol in der Kälte (BRUNEL, *C. r.* **141**, 1247). — Flüssigkeit von angenehmem, etwas campherartigem Geruch. Kp: 229°. D^0: 0,954.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von β-Carvacromenthol mit überschüssigem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 130° (BRUNEL, *C. r.* **141**, 1247). — Flüssigkeit von starkem Geruch, die bei —10° nicht erstarrt. Kp: 231,5°. D^0: 0,933.

Saures Succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Carvacromenthol mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid auf 100° (BRUNEL, *C. r.* **141**, 1247). — Geruchlose Nadeln (aus Petroläther). F: 74°. Löslich in verdünnten Alkalien.

i) Derivate eines ***inakt. Carvomenthols aus Pinol.***

1.6.4¹-Tribrom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(2), 1.6.8-Tribrom-p-menthanol-(2), „Pinoltribromid" $C_{10}H_{17}OBr_3 = CH_3\cdot BrC{<}^{CHBr\cdot CH_2}_{CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Neben Pinoldibromid in geringer Menge aus Pinol $CH_3\cdot HC{<}^{CH\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2$ (O—) und Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* **259**, 323). Aus Isopinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ (S. 65) und Eisessig-Bromwasserstoff (W., STIEHL, SIEVERTS, *A.* **306**, 272). — *Darst.* Man läßt eine Lösung von 50 g Pinoldibromid in 50 ccm Eisessig mit 100 ccm 45 %iger Eisessig-Bromwasserstoffsäure 1 Tag stehen, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Essigester um (WALLACH, *A.* **261**, 152). — Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung (W., *A.* **259**, 323; **261**, 153). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Pinolon $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 617) und Pinolol $C_{10}H_{18}O$ (S. 67) (W., STIEHL, SIEVERTS, *A.* **306**, 275). Reduktion mit Natrium und Alkohol: W., *A.* **261**, 154; mit Zinkstaub und Natronlauge: W., *A.* **261**, 158. — Pinoltribromid gibt mit Silberacetat in Eisessig bei Zimmertemperatur den Ester $C_{10}H_{17}OBr_2(C_2H_3O_2)$ (s. u.), mit Silberacetat in Essigester auf dem Wasserbade aber Isopinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ (S. 65) (W., ST., SI., *A.* **306**, 269). Durch längeres Erwärmen mit 10%iger Kalilauge entsteht inaktives Carvon (W., ST., SI., *A.* **306**, 273).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3Br_2 = C_{10}H_{17}OBr_2\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Silberacetat auf Pinoltribromid (s. o.) in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur (WALLACH, STIEHL, SIEVERTS, *A.* **306**, 269). — F: 118—120°.

1.6.4¹.4² (oder 4)-Tetrabrom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(2), 1.6.8.9 (oder 4)-Tetrabrom-p-menthanol-(2), „Pinoltetrabromid" $C_{10}H_{16}OBr_4 = CH_3\cdot BrC{<}^{CHBr—CH_2}_{CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$ oder $CH_3\cdot CBr{<}^{CHBr—CH_2}_{CH(OH)\cdot CH_2}{>}CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ (S. 65) und Brom (WALLACH, STIEHL, SIEVERTS, *A.* **306**, 272). — Krystalle (aus Eisessig). F: 132°.

16. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3), p-Menthanol-(3), Hexahydrothymol, Menthomenthol, Menthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot CH{<}^{CH_2——CH_2}_{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Da p-Menthanol-(3) drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, kann es in 8 paarweise zusammengehörigen optisch aktiven Formen und 4 diesen entsprechenden Racemformen auftreten. Adoptiert man für die zugehörigen diastereoisomeren p-Menthanone-(3) die gebräuchlichen Bezeichnungen Menthon und Isomenthon, so kann man die 4 diastereoisomeren p-Menthanole-(3) (in Anlehnung an die Nomenklatur der Menthylamine) als Menthol, Neomenthol, Isomenthol und Neoisomenthol bezeichnen (vgl. KIPPING, TUTIN, *Soc.* **65**, 67). Hiermit soll nicht behauptet werden, daß Menthol und Menthylamin, Neomenthol und Neomenthylamin usw. identische Konfiguration besitzen[1]). Über die Beziehungen der stereoisomeren p-Menthanole-(3) zueinander vgl. KONDAKOW, *J. pr.* [2] **72**, 185.

a) ***Linksdrehendes Menthol, l-Menthol, natürliches Menthol,*** meist schlechthin ***Menthol*** genannt[2]) [ältere Bezeichnungen: Pfefferminzcampher, Menthacampher] $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}^{CH_2—CH_2}_{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Geschichtliches. Eine Substanz von den Eigenschaften des Menthols wurde bereits 1771 von GAUBIUS (Adversariorum varii argumenti. Liber unus [Leiden 1771], S. 99) bei der Dar-

[1]) In einer Arbeit, welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, bedienen sich PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 109) derselben Nomenklatur.

[2]) Die sterische Einheitlichkeit des natürlichen Menthols wurde von PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 112) — vgl. die vorhergehende Fußnote — bewiesen.

stellung des Pfefferminzöles erhalten und als Camphora Europaea Menthae Piperitidis beschrieben. Später wurde Menthol nach TSCHIRCH (Handbuch der Pharmakognosie, Abt. II [Leipzig 1917], S. 949) von GLENDENBERG (1784) und von TROMMSDORFF (1795) beobachtet. Anderen Angaben zufolge soll Menthol in Japan schon vor **2000** Jahren bekannt gewesen sein (SHIMOYAMA bei FLÜCKIGER, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Aufl. [Berlin 1891], S. 726); vgl. dagegen INOUYE in SCHIMMELS Bericht vom Oktober **1906**, 207). Die Zusammensetzung des „Pfefferminzcampbers" aus amerikanischem Pfefferminzöl ermittelte als erster DUMAS (*A. ch.* [2] **50**, 233; *A.* **6**, 252; vgl. auch: BLANCHET, SELL, *A.* **6**, 291; KANE, *J. pr.* [1] **20**, 439; *A.* **32**, 285); die richtige Dampfdichte fand WALTER (*C. r.* **6**, 472; *A. ch.* [2] **72**, 83; *A.* **28**, 312; **32**, 288). Menthol aus japanischem Pfefferminzöl wurde von OPPENHEIM (*C. r.* **53**, 379; *A.* **120**, 350; *Soc.* **15**, 24) untersucht, welcher die Alkoholnatur des Pfefferminzcamphers erkannte und die Bezeichnung „Menthol" einführte, um die Analogie zum Borneol zum Ausdruck zu bringen.

Vorkommen. Menthol findet sich im ätherischen Öl der Pfefferminze, deren zahlreiche Varietäten mit dem Sammelnamen Mentha piperita L. bezeichnet werden, zum größeren Teile frei, zum kleineren Teile in Form von Estern, z. B. als Acetat und Isovalerianat (POWER, KLEBER, *Ar.* **262**, 651; CHARABOT, *Bl.* [3] **19**, 117; vgl. auch SCHINDELMEISER, *C.* **1906** II, 1764). Mentholgehalt amerikanischer Öle: P., K.; desgl. japanischer Öle: INOUYE, SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1908**, 233; desgl. eines französischen Öles: CHARABOT. Über den Mentholgehalt verschiedener Öle und über Umstände, welche denselben beeinflussen, vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **6**, 537 ff. Menthol, dessen Drehung nicht bestimmt wurde, findet sich in geringer Menge im Öl von Mentha Pulegium (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 187) und bildet den Hauptbestandteil des Öles von Hyptis suaveolens Poir. (BACON, *C.* **1909** II, 1450).

Bildung und Darstellung. Durch Reduktion von l-Menthon (aus l-Menthol durch Oxydation) oder von Rechtsmenthon (aus l-Menthon durch Invertierung, Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon) mit Natrium in Alkohol oder trocknen indifferenten Lösungsmitteln, neben kleinen Mengen d-Isomenthol (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 20; vgl. B., D. R. P. 42458; *B.* **21** Ref., 321). Neben α- und β-Pulegomenthol (S. 42) durch Überleiten von Pulegon in Gegenwart von Wasserstoff über Nickel bei 150—160° (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1301). Beim Behandeln von Pulegon in äther. Lösung mit Natrium (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 32). Durch Reduktion von linksdrehendem p-Menthen-(3)-on-(5) mit Natrium und Alkohol (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1153; *C.* **1904** I, 1347). Entsteht neben wenig Menthen (Bd. V, S. 88), beim Erwärmen von rohem Hydrochlorid des linksdrehenden Menthylamins (aus Links-Menthon-oxim vom Schmelzpunkt 59°) mit KNO_2 (KISHNER, Ж. **27**, 474; *Bl.* [3] **18**, 714; WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 280). — *Darst.* Man scheidet das Menthol aus dem Pfefferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionierte Destillation ab; aus dem zurückbleibenden flüssigen Gemenge von Menthol und Menthon läßt sich durch Überführung des Menthons in das Oxim und Ausschütteln desselben mit verd. Schwefelsäure der Rest des Menthols in fester Form gewinnen (BECKMANN, *C.* **1887**, 1375, 1461; *J. pr.* [2] **55**, 17). Gewinnung von Menthol in Japan: INOUYE, SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1908**, 228; *Gildem.-Hoffm.* **3**, 572.

Physikalische Eigenschaften. Natürliches Menthol krystallisiert in Säulen von kühlendem Geschmack und vom erfrischenden Geruch der Pfefferminze, deren riechender Bestandteil es ist. Geschmolzenes Menthol erstarrt leicht zu zentrisch gruppierten, langen, dünnen Nadeln. Es existiert in drei krystallisierten Modifikationen, von denen die unbeständigste Form außerordentlich schwach doppelbrechende Sphärokrystalle, die zweite Modifikation stärker brechende Sphärokrystalle bildet, während die dritte Modifikation radialfaserige Aggregate oder auch breite Nadeln mit starker Doppelbrechung bildet und die gewöhnliche Form des Menthols darstellt; Menthol ist monotrop-trimorph (SCHAUM, *A.* **308**, 30). Weitere krystallographische Angaben: DES CLOIZEAUX, *C. r.* **70**, 1211; *Ann. d. Physik* **141**, 302; *J.* **1870**, 189; POPE, *Soc.* **75**, 463; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 650. Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 597. Menthol ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). — F: 42° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 1; *J.* **1876**, 504), 42,2° (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* **41**, 50), 42,2° bis 43° (PIUTTI, *B.* **89**, 2770; *G.* **38** II, 369), 43° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 15), 43,5—44,5° (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 405). Änderung des Schmelzpunktes durch Druck: HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **64**, 728; HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 667; vgl. BOG.; TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 40, 46. — Kp: 210° (OPPENHEIM, *A.* **120**, 351), 211—213° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 15), 212° (korr.) (BECKETT, WRIGHT); Kp_{736}: 211,5° (korr.) (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 438); Kp_{758}: 215,5° (korr.) (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 647). — D_{15}^{15}: 0,890 (MORIYA, *Soc.* **39**, 77); D_{30}^{30}: 0,8909; D_{50}^{50}: 0,8868; D_{60}^{60}: 0,8835 (PERKIN, *Soc.* **81**, 309); $D^{40,9}$: 0,8839; D^{59}: 0,8699; D^{80}: 0,8534 (PATTERSON, TAYLOR, *Soc.* **87**, 34).

Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und konz. Salzsäure (OPPENHEIM, *A.* **120**, 351). Molekulares Lösungsvolumen in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol: PATTERSON, TAYLOR, *Soc.* **87**, 129. Molekulare Siedepunktserhöhung: 65,2 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **16**, 512). Kryoskopisches Verhalten in Benzol:

BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 539; in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 17. Erstarrungspunkte der Gemische von Menthol und Menthon: VANSTONE, *Soc.* **95**, 603. — Brechungsvermögen einer Lösung von Menthol in Benzol: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 344; vgl. Ж. **13**, 278. — Optisches Drehungsvermögen von flüssigem Menthol in Abwesenheit von Lösungsmitteln: α_D^{41}: $-43^0 45'$ (l = 100 mm) (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 653 Anm. 2); $[\alpha]_D^{45}$: $-49{,}88^0$ (PERKIN, *Soc.* **81**, 309); $[\alpha]_D^{100}$: $-49{,}51^0$; $[\alpha]_D^{55,2}$: $-49{,}73^0$ (PAT., TAY., *Soc.* **87**, 34). Zeigt bei 58—59° mit $[\alpha]_D$: $-49{,}98^0$ ein Maximum der Linksdrehung (PAT., TAY., *Soc.* **87**, 34). Drehungsvermögen in alkoh. Lösung: $[\alpha]_D^{17}$: $-50{,}8^0$ (c = 0,4627), $-50{,}6^0$ (c = 2,3136), $-50{,}58^0$ (c = 9,629) (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 53); $[\alpha]_D^{18}$: $-49{,}83^0$ (p = 1,5749); $[\alpha]_D^{18,1}$: $-49{,}78^0$ (p = 8,26794) (PAT., TAY., *Soc.* **87**, 130); $[\alpha]_D^{18}$: $-50{,}1^0$ (c = 10); $[\alpha]_D^{22}$: $-49{,}4^0$ (c = 5) (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 438); $[\alpha]_D$: $-49{,}3^0$ (p = 20) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 15); $[\alpha]_D^{20}$: $-48{,}92^0$ (p = 9,069) (RUPE, *A.* **327**, 178). Drehung in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol bei verschiedenen Temperaturen: PATTERSON, TAYLOR, *Soc.* **87**, 129. Rotation und Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 53. — Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Verdampfungswärme: BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 512. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1509,160 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] **23**, 387). — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 309. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 310.

Chemisches Verhalten. Menthol wird durch Erhitzen in einer eisernen Bombe unter Druck auf 450° in Menthen und Menthon verwandelt (IPATJEW, Ж. **38**, 91; *C.* **1906** II, 87). Wird durch Überleiten über Kupfer bei 230—240° in Thymol und etwas Menthen übergeführt (BRUNEL, *C. r.* **150**, 1529). Menthol wird durch Chromsäureschwefelsäure unter milden Bedingungen fast quantitativ in l-Menthon verwandelt; bei Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure findet eine mehr oder weniger starke Invertierung des l-Menthons zu Rechtsmenthon (Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon) statt (BECKMANN, *A.* **250**, 325; vgl. MORIYA, *Soc.* **39**, 77; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* **41**, 50). Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entstehen teilweise invertiertes (B., *A.* **250**, 329) Menthon und β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure (Oxymenthylsäure) (Bd. III, S. 719) (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 368). Mit angesäuerter Permanganatlösung entstehen Oxymenthylsäure, ferner CO_2, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und β-Methyl-adipinsäure (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 440; vgl. BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 367; SEMMLER, *B.* **25**, 3520). Einw. von rauchender Salpetersäure auf Menthol: MORIYA, *Soc.* **39**, 77. — Menthol wird durch konz. Jodwasserstoffsäure bei 200° zu p-Menthan reduziert (BERKENHEIM, *B.* **25**, 688; KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 257; vgl. BERTHELOT, *Bl.* [2] **11**, 102). Bei Zimmertemperatur entsteht in 40 Stunden 3-Jod-p-menthan (Bd. V, S. 54) (K., L.). Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7): ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* **41**, 54. — Versetzt man mit Petroläther überschichtetes Phosphorpentachlorid unter Kühlung mit einer Lösung von Menthol in Petroläther, so entsteht ein Gemisch eines beständigen und eines unbeständigen sekundären Menthylchlorids (Bd. V, S. 49) (BERKENHEIM, *B.* **25**, 686; WAGNER, TOLLOCZKO, *B.* **27**, 1639; KONDAKOW, *B.* **28**, 1619; KO., SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **75**, 530; KURSSANOW, Ж. **33**, 290; *C.* **1901** II, 347; *A.* **318**, 328). Einw. von Brom auf Menthol: MORIYA, *Soc.* **39**, 80. Menthol liefert bei Einw. von Phosphorpentabromid oder rauchender Bromwasserstoffsäure (bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Abkühlung) in ihrer Zusammensetzung wechselnde Gemische von beständigem und unbeständigem sekundärem Menthylbromid (Bd. V, S. 51) (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **67**, 193; vgl. *J. pr.* [2] **75**, 530). — Beim Erhitzen von Menthol mit Camphersäure auf 280° entsteht ein stark rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (ZELIKOW, *B.* **37**, 1377). Teilweise inaktivierte, daher schwächer rechtsdrehende p-Menthene-(3) entstehen aus Menthol beim Erhitzen mit P_2O_5 (WALTER, *A. ch.* [2] **72**, 87; *A.* **32**, 289), durch 6—8-stdg. Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 2 Tle. H_2O) auf 60° bis 100° (KONOWALOW, Ж. **32**, 76; *C.* **1900** I, 1101), durch mehrstündiges Kochen mit $ZnCl_2$, wasserfreiem $CuSO_4$ oder $KHSO_4$ (BRÜHL, *B.* **25**, 143; SICKER, KREMERS, *Am.* **14**, 291; URBAN, KREMERS, *Am.* **18**, 395; RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 762), durch Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure auf 120—130° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 3253), mit Bernsteinsäure auf 200—220°, Citronensäure auf 160—180°, Phthalsäure auf 240—270° oder Terephthalsäure auf 270° (ZELIKOW, *B.* **37**, 1376). Durch Schütteln von Menthol mit konz. Schwefelsäure bei 0° entstehen Menthan, Cymol (bezw. Cymolsulfonsäure) und ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$ (Kp_{20}: 190—191°; D_4^{20}: 0,8814) (WAGNER, *B.* **27**, 1638; TOLLOCZKO, Ж. **29**, 48; *C.* **1898** I, 105). Dehydratation des Menthols mit $AlPO_4$ bei 300—350°: SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 694; mit Al_2O_3 bei 350°: IPATJEW, Ж. **38**, 97; *C.* **1906** II, 87; mit Borsäureanhydrid bei 200°: TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1176; *C.* **1904** I, 1348. Beim Erhitzen mit wasserfreiem $CuSO_4$ auf 250—280° in der Bombe entsteht p-Cymol (BRÜHL, *B.* **24**, 3375).

Bei der Einw. von Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von Salzsäure können entstehen Chlormethylmenthyläther (WEDEKIND, D. R. P. 119008; *C.* **1901** I, 806; *B.* **34**, 814; W., GREIMER, *Z. Ang.* **17**, 705), Methylenglykoldimenthyläther $CH_2(O\cdot C_{10}H_{19})_2$ (BROCHET,

C. r. **128**, 612; *Bl.* [3] **21**, 370; WE.) und Bis-[menthyloxymethyl]-äther $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$ (LINGNER, D. R. P. 189331; *C.* **1908** I, 184; *Frdl.* **8**, 913, 914). Mentholnatrium liefert bei der Einw. von Benzaldehyd Benzylidenmenthon neben Menthylbenzoat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol und Benzoesäure (MARTINE, *C. r.* **133**, 41; *A. ch.* [8] **3**, 54). — Geschwindigkeit der Esterifizierung von Menthol durch Essigsäureanhydrid: DOBROCHOTOW, *Ж.* **27**, 344; PANOW, *Ж.* **35**, 97; *C.* **1903** I, 1128; vgl. MENSCHUTKIN, *Ж.* **13**, 569. Doppelte Umsetzung von Menthol mit verschiedenen Estern (gemessen an der Veränderung der Drehung): BRUNI, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** I, 640; *G.* **36** II, 359.

Physiologisches Verhalten. Dem Tierkörper auf oralem oder subkutanem Wege einverleihtes Menthol geht als Mentholglykuronsäure (s. unten) in den Harn (PELLACANI, *A. Pth.* **17**, 388; BONANNI, *B. Ph. P.* **1**, 308; FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 389) und in die Galle (BIAL, *H.* **45**, 259) über. Menthol wirkt beruhigend auf die Tätigkeit des Zentralnervensystems (PEL.). Plasmolytische Wirkung: VANDEVELDE, *C.* **1904** I, 592. Keimtötende Kraft: LAUBENHEIMER, Das Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel [Berlin und Wien 1909], S. 72.

Verwendung. Menthol wird in beträchtlichem Umfange bei der Herstellung von Mundwässern verbraucht. Die Anwendung des Menthols als Lokalanästhetikum in Form von Migräne-Stiften bei Migräne, nervösen Kopf- und Zahnschmerzen ist weit verbreitet. In Mischungen mit anderen Substanzen dient es als Mittel gegen Rheumatismus, Neuralgien, Diarrhöen, Kollaps und gegen Erbrechen Schwangerer. Auch als Darmdesinfiziens wurde es in einzelnen Fällen wirksam gefunden (HANS H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 3. Aufl. [Berlin-Wien 1914], S. 506). Gaben von 6 g Menthol pro 50 Stdn. genügen zur Desinfektion der Galle und der Gallenwege (STERN, *Ztschr. f. Hygiene u. Inf.-Kr.* **59**, 134, 137). Die Zahl der Derivate des Menthols, welche in der Pharmazie oder Medizin Verwendung gefunden haben, ist sehr groß; vgl. darüber S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 3. Aufl. [Berlin 1912].

Prüfung von Menthol auf Reinheit s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 335.

Mentholnatrium $C_{10}H_{19}\cdot ONa$. *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen von Menthol und Natrium in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 200° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 16). Eine Lösung von Mentholnatrium erhält man durch Auflösen von Natrium in einer Lösung von Menthol in Toluol auf dem Wasserbade (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 55). — Verändert sich auch in der Kälte an der Luft sehr leicht, bei größeren Mengen unter Wärmeentwicklung (B.).

Mentholglykuronsäure $C_{16}H_{28}O_7$. *B.* Findet sich im Harn (PELLACANI, *A. Pth.* **17**, 388; FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 385) und in der Galle (BIAL, *H.* **45**, 260) von Tieren, denen Menthol auf oralem oder subcutanem Wege einverleibt wurde. — Farblose Krystalle. F: 87—88° (F., C.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (F., C.). — Liefert bei der Destillation mit 10%iger Schwefelsäure Menthol (F., C.). — Cadmiumsalz $Cd(C_{16}H_{27}O_7)_2 + 3H_2O$. Weiße Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei (F., C.).

Methyl-l-menthyl-äther $C_{11}H_{22}O = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Mentholnatrium und Methyljodid (TSCHUGAJEW, *Ж.* **34**, 611; *C.* **1902** II, 1238). — D_4^{20}: 0,8607. $[\alpha]_D$: —95,67°.

Äthyl-l-menthyl-äther $C_{12}H_{24}O = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mentholnatrium und Äthyljodid in Toluol (BRÜHL, *B.* **24**, 3376). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Menthol mit 3 Mol.-Gew. Äthyljodid und 1,5 Mol.-Gew. Silberoxyd auf 100° (LANDER, *Soc.* **77**, 731). — Kp: 207,5—209,5° (L.); Kp_{750}: 211,5—212,5° (korr.) (B.); Kp_{24}: 103,5—104,5° (B., *B.* **24**, 3703). D_4^{20}: 0,8537 (L.), 0,8513 (B., *B.* **24**, 3703), 0,8357 (TSCHUGAJEW, *Ж.* **34**, 611; *C.* **1902** II, 1238). $n_\alpha^{17,1}$: 1,44125; $n_D^{17,1}$: 1,44347; $n_\beta^{17,1}$: 1,44897; $n_\gamma^{17,1}$: 1,45358 (B., *B.* **24**, 3703). $[\alpha]_D^{20}$: —98,32° (L.); $[\alpha]_D$: —97,29° (T.).

Propyl-l-menthyl-äther $C_{13}H_{26}O = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. D_4^{20}: 0,8519. $[\alpha]_D$: —92,14° (TSCHUGAJEW, *Ж.* **34**, 611; *C.* **1902** II, 1238).

[ε-Brom-n-amyl]-l-menthyl-äther $C_{15}H_{29}OBr = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Mentholnatrium und Pentamethylendibromid in Xylol (E. MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Gelbliches Öl von angenehmem Geruch. Kp_8: 158—160°.

Allyl-l-menthyl-äther $C_{13}H_{24}O = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allyljodid auf Mentholnatrium in Gegenwart von Xylol (HALLER, MARCH, *C. r.* **138**, 1665). — Farblose Flüssigkeit von besonderem, in keiner Weise an Menthol erinnerndem Geruch. Kp_{13}: 103—104°. D_4^0: 0,8830; D_4^{19}: 0,8763. Molekularrefraktion: H., M. $[\alpha]_D$: —98° 30′.

Methylenglykol-di-l-menthyl-äther, Dimentholformal $C_{21}H_{40}O_2 = CH_2(O\cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf l-Menthol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure (BROCHET, *C. r.* **128**, 612; *Bl.* [3] **21**, 370). Aus Chlormethylmenthyläther und l-Menthol (WEDEKIND, *B.* **34**, 816). Aus Bis-[l-menthyloxymethyl]-äther (S. 32) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (LINGNER, D. R. P. 189331; *C.* **1908** I, 184). — Nadeln. F: 56,5° (B.), 57° (W.). Kp: 337° (B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther

und Benzol, unlöslich in Wasser (B.). $[\alpha]_D^{20}$: $-77,94^0$ (in Alkohol; c = 0,8) (W.). — Wird durch Erhitzen mit Wasser oder 15%iger Natronlauge auf 150° nicht gespalten (B.). Physiologisches Verhalten: KOBERT, *B.* **34**, 817.

Bis-[l-menthyloxymethyl]-äther $C_{22}H_{42}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Formaldehyd und l-Menthol in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren unterhalb 0° oder aus Halogenmethylmenthyläther durch Metalloxyd oder aus Metallmenthylat und symm. Dihalogendimethyläther (LINGNER, D. R. P. 189331; *C.* **1908** I, 184). — Fettglänzende schuppige Krystalle (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 47°. In Wasser unlöslich; sehr leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Alkohol, ätherischen und fetten Ölen. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Formaldehyd und Methylenglykol-di-l-menthyl-äther.

Chlormethyl-l-menthyl-äther $C_{11}H_{21}OCl = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von 40%iger Formaldehydlösung und l-Menthol bei 0° (WEDEKIND, *B.* **34**, 814; D. R. P. 119008; *C.* **1901** I, 806). — Leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{13-16}: 160—163°. D: 0,9821. n_D: 1,465. $[\alpha]_D^{17}$: $-172,57^0$ (in Chloroform; c = 6,78). Raucht an der Luft. — Heißes Wasser spaltet in Formaldehyd, Menthol und Salzsäure. Reagiert mit Natriumphenolaten R·ONa leicht unter Bildung von Äthern $C_{10}H_{19}\cdot CH_2\cdot O\cdot R$.

β-[l-Menthol-d-glykoeid] $C_{16}H_{30}O_6$ =
$C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Ring: —O—). *B.* Durch 5—6-stdg. Erwärmen von 4 g der Tetraacetylverbindung (s. u.) mit 16 g krystallinischem Barythydrat in 240 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol auf 55—60° (E. FISCHER, RASKE, *B.* **42**, 1470). — Bitterschmeckende, meist viereckige Blättchen (durch Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum) mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum über P_2O_5 bei 100° entweicht; Prismen (aus Essigester + Petroläther). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf bei 77—79° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigester, Äther und Benzol, schwer in Wasser, kaum in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: $-93,0^0$ (in Alkohol; 0,4925 g wasserhaltige Substanz, gelöst zu 6,0176 g). — Wird durch Emulsin und durch Mineralsäuren ziemlich leicht hydrolysiert.

Tetraacetyl-β-[l-menthol-d-glykosid] $C_{24}H_{38}O_{10}$ =
$C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Ring: —O—). *B.* Aus 6 g β-Acetobrom-d-glykose und 20 g l-Menthol in 50 ccm Äther bei 2-tägigem Schütteln mit 6 g Ag_2CO_3 (E. F., R., *B.* **42**, 1469). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 130° (korr.). Leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, sehr wenig in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Ameisensäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-formiat $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von l-Menthol mit überschüssiger Ameisensäure (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364). Aus l-Menthol und Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure bei 25° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). Aus 1,1 Mol.-Gew. Ameisensäure-Essigsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. l-Menthol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 423). — F: 9° (BER.). Kp_{10-11}: 95° (BER.); Kp_{15}: 98° (korr.) (T.); Kp: 219° (BÉH.); Kp_{760}: 215—217° (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1494). D^0: 0,9499; D^{15}: 0,9396 (BÉH.). D_4^{20}: 0,9359 (TSCH.). $[\alpha]_D$: $-80^0\,17'$ (BÉH.); $[\alpha]_D^{20}$: $-79,52^0$ (T.).

Essigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *V.* Im amerikanischen (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 652), englischen (UMNEY, *C.* **1898** I, 710), französischen (CHARABOT, *Bl.* [3] **19**, 118; ROURE-BERTRAND FILS, Bericht vom März **1900**, 17) und russischen (SCHINDELMEISER, *C.* **1908** II, 1764) Pfefferminzöl. — *B.* Durch Erhitzen von l-Menthol mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° (OPPENHEIM, *A.* **120**, 351). Aus l-Menthol und Essigsäure in Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäuren bei 25° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). Aus l-Menthol und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364; PATTERSON, TAYLOR, *Soc.* **87**, 37). — Kp_{10-11}: 109° (B.); Kp_{15}: 108° (TSCH., *B.* **31**, 364); Kp_{22}: 116° (PA., TA.); Kp: 222—224° (O.), 227° (TSCH., *B.* **35**, 2475), 227—228° (KISHNER, Ж. **27**, 480). D_4^{20}: 0,9185 (TSCH., *B.* **31**, 364); D_0^{20}: 0,925 (K.); D^{15}: 0,9296—0,9298 (SCHIMMEL & Co., vgl. *Gildem.-Hoffm.* **1**, 537). $D^{98,1}$: 0,8612; D^{13}: 0,9307 (PA., TA.). Löslich in ca. 5 Vol. 65%igem und in ca. 6 Vol. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.). n_D^{20}: 1,44669—1,44680 (SCH. & Co.). α_D: $-72^0\,47'$ bis $-73^0\,18'$ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). $[\alpha]_D^{98,1}$: $-78,59^0$; $[\alpha]_D^{13}$: $-79,61^0$ (PA., TA.); $[\alpha]_D^{20}$: $-79,42^0$ (TSCH., *B.* **31**, 364).

Chloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-chloracetat $C_{12}H_{21}O_2Cl = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 50 g l-Menthol mit 31 g Chloressigsäure und 5 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 646). Durch 3-stdg. Erhitzen von 20 g l-Menthol mit 15 g Chloracetylchlorid und 100 g Chloroform am Rückflußkühler (E., J.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 38° (E., J.). D_4^{20}: 1,0564 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 613; *C.* **1902** II, 1238). $[\alpha]_D$: $-73,86^0$ (TSCH.).

Dichloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-dichloracetat $C_{12}H_{20}O_2Cl_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CHCl_2$. D_4^{20}: 1,1088; $[\alpha]_D$: —63,56° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 613; *C.* **1902** II, 1238).

Trichloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-trichloracetat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CCl_3$. D_4^{20}: 1,1796; $[\alpha]_D$: —59,05° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 613; *C.* **1902** II, 1238).

Bromessigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-bromacetat $C_{12}H_{21}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 40 g Bromacetylbromid und 30 g l-Menthol in 200 ccm Chloroform auf dem Wasserbad (SMILES, *Soc.* **87**, 454). — Kp_{12}: 144—145° (S.). D_4^{25}: 1,208 (S.); D_4^{20}: 1,2133 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 613; *C.* **1902** II, 1238). $[\alpha]_D$: —60,95° (TSCH.); $[\alpha]_D^{25}$: —61,98° (S.).

Jodessigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-jodacetat $C_{12}H_{21}O_2I = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2I$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Chloressigsäure-l-menthylester mit KI in Alkohol (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **41**, 460). — Fast farbloses Öl. Kp_{22}: 165°. $[\alpha]_D^{20}$: —47,29°. Färbt sich beim Aufbewahren braun.

Propionsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-propionat $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Menthol und Propionylchlorid auf dem Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364). Aus l-Menthol und Propionsäureanhydrid bei 130° (TSCH.). — Kp_{15}: 118°. D_4^{20}: 0,9184. $[\alpha]_D^{20}$: —75,51°.

α-Brom-propionsäure-l-menthylester $C_{13}H_{23}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CHBr\cdot CH_3$. D_4^{20}: 1,1762. $[\alpha]_D$: —54,52° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 613; *C.* **1902** II, 1238).

n-Buttersäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-n-butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthol und n-Buttersäurechlorid (TSCH., *B.* **31**, 364) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 336). — $Kp_{12,5}$: 126° (R.); Kp_{15}: 129° (TSCH.). D_4^{20}: 0,9114 (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$ des ungelösten Esters: —69,52° (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —70,56° (in Benzol; p = 9,99) (R.).

Isobuttersäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-isobutyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäurechlorid und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **399**, 315, 337). — Kp_{12}: 116—117° (R.). D_4^{20}: 0,9062 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 614; *C.* **1902** II, 1238). $[\alpha]_D$ des ungelösten Esters: —69,76° (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —72,05° (in Benzol; p = 10,05) (R.).

n-Valeriansäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-n-valerianat $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthol und n-Valerylchlorid (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364). — Flüssig. Kp_{15}: 141°. D_4^{20}: 0,9074. $[\alpha]_D^{20}$: —65,55°.

Ester aus inaktiver Methyläthylessigsäure und l-Menthol, [dl-Methyläthylessigsäure]-[l-menthyl]-ester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Methyläthylessigsäure und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 338). — Farblose Flüssigkeit. Kp_9: 130°. $[\alpha]_D^{20}$: —63,97° (in Benzol; p = 10,01).

Isovaleriansäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-isovalerianat (Validol) $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im amerikanischen (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 652), französischen (CHARABOT, *Bl.* [3] **19**, 117; ROURE-BERTRAND FILS, Bericht vom März **1900**, 17), englischen (UMNEY, *C.* **1899** I, 710) und russischen (SCHINDELMEISER, *C.* **1909** II, 1764) Pfefferminzöl. — *B.* Aus l-Menthol und Isovalerylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **399**, 339). Aus l-Menthol und Isovaleriansäure bei 70—80° in Gegenwart von etwas Mineralsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). — Farblose Flüssigkeit, deren Geruch die beiden Komponenten erkennen läßt (SCHIMMEL & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **1**, 537). Kp_9: 129° (RU.); Kp_{10-11}: 125—127° (B.). D^{15}: 0,9067—0,908 (SCH. & Co.). Löslich in 5—7 Vol. 80%igem Alkohol (SCH. & Co.). n_D^{20}: 1,44851—1,44861 (SCH. & Co.). α_D: —56°28′ bis —56°51′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). $[\alpha]_D^{20}$: —64,02° (in Benzol; p = 10,0) (RU.). — Ziemlich schwer verseifbar (SCH. & Co.). — Wird unter dem Namen „Validol" als Analeptikum und Antinervosum sowie als Prophylaktikum gegen Seekrankheit empfohlen (KERNER, *P. C. H.* **44**, 917; SCH. & Co.; S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 711).

α-Brom-isovaleriansäure-l-menthylester $C_{15}H_{27}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure und l-Menthol (LÜDY & Co., D. R. P. 208789; *C.* **1909** I, 1521). — Sirupdicke farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 205—208°; Kp_{50}: 150—160°. In Alkohol, Äther und Chloroform löslich; in Wasser unlöslich.

n-Capronsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-n-capronat $C_{16}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthol und n-Capronsäurechlorid auf dem Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364). — Flüssig. Kp_{15}: 153°. D_4^{20}: 0,9033. $[\alpha]_D^{20}$: —62,07°.

Heptansäure-l-menthylester, Önanthsäure-l-menthylester $C_{17}H_{32}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthol und Önanthsäurechlorid auf dem Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 364). — Flüssig. Kp_{15}: 165°. D_4^{20}: 0,9006. $[\alpha]_D^{20}$: —58,85°.

n-Caprylsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-n-caprylat $C_{18}H_{34}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Caprylsäurechlorid und l-Menthol auf dem Wasserbade (TSCH., *B.* **31**, 364). — Flüssig. Kp_{15}: 175°. D_4^{20}: 0,8977. $[\alpha]_D^{20}$: —55,25°.

β.δ-Dimethyl-n-capronsäure-l-menthylester $C_{18}H_{34}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β.δ-Dimethyl-capronsäurechlorid und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 351). — Farbloses Öl. Kp_{14}: 168,5—169,5°. $[\alpha]_D^{20}$: —57,38° (in Alkohol; p = 9,84).

Pelargonsäure-l-menthylester („n-Nonylsäure-l-menthylester") $C_{19}H_{36}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Molekularrotation $[M]_D$: —157,3° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 610; *C.* **1902** II, 1238).

Stearinsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-stearat $C_{28}H_{54}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthol mit Stearinsäureanhydrid auf 160—170° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 17). — F: 39° (B.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60).

Crotonsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-crotonat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäurechlorid und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 336). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 134° (R., *A.* **369**, 336); Kp_{14}: 140° bis 140,5° (korr.) (R., *A.* **327**, 172). D_4^{20}: 0,8325 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238). $[\alpha]_D$: —82,61° (T.). $[\alpha]_D^{20}$: —90,67° (in Alkohol; p = 8,951) (R., *A.* **327**, 172), —91,06° (in Benzol; p = 9,86) (R., *A.* **369**, 336).

Methacrylsäure-l-menthylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen des aus α-Brom-isobuttersäurebromid und l-Menthol erhaltenen Bromisobuttersäurementhylesters mit Chinolin auf 180° (R., *A.* **369**, 337). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}: 125—126°. $[\alpha]_D^{20}$: —91,76° (in Benzol; p = 10,04).

Penten-(1)-säure-(5)-l-menthylester, Allylessigsäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylessigsäurechlorid und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (R., *A.* **327**, 174). — Kp_{14}: 139—140° (korr.) $[\alpha]_D^{20}$: —67,32° (in Alkohol; p = 9,006).

Penten-(2)-säure-(1)-l-menthylester, β-Äthyl-acrylsäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{14}: 152—153,5° (korr.). $[\alpha]_D^{24}$: —74,41° (in Alkohol; p = 9,250) (R., *A.* **327**, 173).

Penten-(2)-säure-(5)-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Kp_{14}: 143—144,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —72,51° (in Alkohol; p = 9,069) (R., *A.* **327**, 174).

Angelicasäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit. $Kp_{10,25}$: 140—141°. $[\alpha]_D^{20}$: —84,38° (in Benzol; p = 9,89) (R., *A.* **369**, 338).

β.β-Dimethyl-acrylsäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)_2$. Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{13}: 144—145°. $[\alpha]_D^{20}$: —88,60° (in Benzol; p = 10,01) (R., *A.* **369**, 339).

Hexen-(1)-säure-(6)-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Kp_{14}: 155—155,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —61,25° (in Alkohol; p = 8,975) (R., *A.* **327**, 176).

Hexen-(2)-säure-(1)-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{14}: 163—164° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —68,38° (in Alkohol; p = 9,032) (R., *A.* **327**, 174).

Hexen-(2)-säure-(6)-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Kp_{14}: 156—157° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —60,93° (in Alkohol; p = 9,711) (R., *A.* **327**, 176).

Hexen-(3)-säure-(1)-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{14}: 149—150° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —65,11° (in Alkohol; p = 9,147), —59,75° (in Benzol; p = 8,937) (R., *A.* **327**, 175).

Hepten-(2)-säure-(1)-l-menthylester $C_{17}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{14}: 174—175,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —66,03° (in Alkohol; p = 9,006) (R., *A.* **327**, 178).

β.δ-Dimethyl-hydrosorbinsäure-l-menthylester $C_{18}H_{32}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(CH_3)_2$. Farbloses Öl. Kp_{14}: 169—170°. $[\alpha]_D^{20}$: —68,51° (in Alkohol; p = 9.89) (R., *A.* **369**, 349).

Sorbinsäure-l-menthylester $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Kp_{14}: 173° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —83,17° (in Benzol; p = 9,071) (R., *A.* **327**, 178).

β.δ-Dimethyl-sorbinsäure-l-menthylester $C_{18}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. Farbloses Öl. Kp_{14}: 183—184°; $[\alpha]_D^{20}$: —59,80° (in Alkohol; p = 9,767) (R., *A.* **369**, 345).

Oxalsäure-mono-l-menthylester, Mono-[l-menthyl]-oxalat $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthol mit Oxalsäure auf 110—115°, neben Oxalsäuredimenthylester (S. 35) (ZELIKOW, Ж. **34**, 723; *C.* **1903** I, 162; *B.* **37**, 1378). — Sirup. Zerfällt leicht in Oxalsäuredimenthylester und Oxalsäure. Gibt in Gegenwart freier Oxalsäure bei der Destillation die theoretische Menge p-Menthen-(3). — $NaC_{12}H_{19}O_4$. Farbloses Pulver (Z., Ж. **34**, 723; *C.* **1903** I, 162).

Oxalsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-oxalat $C_{22}H_{38}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von l-Menthol und Oxalsäure am Rückflußkühler auf 110—115° (neben Monomenthylester) (S. 34) (Z., Ж. **34**, 723; *B.* **37**, 1378). Aus Oxalylchlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **95**, 1579). — Krystalle. F: 67° (H.), 67—68° (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2474), 68° (Z.). Kp_{12}: 225° (TSCH., *B.* **35**, 2474). $[\alpha]_D$: —101,5° (in Benzol; c = 1,902) (TSCH., Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238; *B.* **35**, 2474); $[\alpha]_D^{15}$: —104,00° (in Chloroform; p = 5) (H.).

Malonsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-malonat $C_{23}H_{40}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Malonylchlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **95**, 1579). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 62°. $[\alpha]_D^{15}$: —79,24° (p = 5; in Chloroform).

Cyanessigsäure-l-menthylester $C_{13}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und l-Menthol (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 43). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., L.). $[\alpha]_D$: —81,12° (0,5 g in 25 ccm Benzol) (B., L.); $[\alpha]_D$: —80,71° (in Benzol; c = 20,554) (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 614; *C.* **1902** II, 1238).

Bromcyanessigsäure-l-menthylester $C_{13}H_{20}O_2NBr = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CHBr\cdot CN$. *B.* Durch Bromieren von Cyanessigsäure-l-menthylester in Chloroform (B., L., *Soc.* **85**, 44). — Prismen (aus Alkohol). F: 134—135°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Eisessig, weniger in Alkohol. Zeigt in Benzollösung Mutarotation; Anfangswert $[\alpha]_D$: —23,42°; Endwert $[\alpha]_D$: —32,9° (0,4056 g in 25 ccm Benzol).

Bernsteinsäure-mono-l-menthylester, Mono-[l-menthyl]-succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Menthol und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid bei 110°, neben dem Dimenthylester (s. u.) (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 483). Durch 3-stdg. Erhitzen von l-Menthol mit Bernsteinsäure auf 150—180° (ZELIKOW, Ж. **34**, 724; *B.* **37**, 1379). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59° (Z.), 62° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Wasser (A.). $[\alpha]_D^{20}$: —59,63° (in Benzol; p = 1,3750) (A.). — Zersetzt sich bei ca. 300° in Bernsteinsäureanhydrid und Menthol; nach Zusatz von freier Bernsteinsäure aber resultiert bei 200—222° p-Menthen-(3) in quantitativer Ausbeute (Z.). Bei der trocknen Destillation des Calcium- oder Bariumsalzes entsteht p-Menthen-(3) (Z.). — $AgC_{14}H_{23}O_4$. Nadeln (aus heißem Wasser) (A.).

Bernsteinsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-succinat $C_{24}H_{42}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Bernsteinsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **95**, 1579). Aus Bernsteinsäure und 2 Mol.-Gew. l-Menthol bei 150° (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 481). Neben dem Monomenthylester (s. o.) aus l-Menthol und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid bei 110° (A.). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (WEINSCHENK, JÜRGENSEN, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 654; A.). F: 62° (A.), 63° (H.). $[\alpha]_D^{20}$: —81,52° (in Benzol; p = 1,8703) (A.); $[\alpha]_D^{15}$: —81,90° (in Chloroform; p = 5) (H.). — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220° fast vollständig in Bernsteinsäure und Menthen (A.).

Glutarsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-glutarat $C_{25}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Glutarsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (H., *Soc.* **95**, 1579). — Farbloses Öl, das langsam zu Nadeln erstarrt. Kp_{20}: 240—243°. $[\alpha]_D^{15}$: —80,26° (in Chloroform; p = 5).

Brenzweinsäure-di-l-menthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Mesaconsäure-di-l-menthylester durch Reduktion mittels des Aluminiumquecksilberpaares in feuchtem Alkohol (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1310). — Flüssig. $D_4^{11,8}$: 0,978. $[\alpha]_D^{11,8}$: —71,6°.

Adipinsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{46}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **95**, 1572). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. $[\alpha]_D^{15}$: —83,80° (in Chloroform; p = 5).

Pimelinsäure-di-l-menthylester $C_{27}H_{48}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Pimelinsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (H., *Soc.* **95**, 1579). — Kp_{20}: 248—252° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: —78,31° (in Chloroform; p = 5). — Verharzt an der Luft.

Korksäure-di-l-menthylester $C_{28}H_{50}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Korksäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (H., *Soc.* **95**, 1579). — Krystalle. F: 38—39°; Kp_{20}: 257—259° (H.). $[\alpha]_D^{15}$: —73,56° (in Chloroform; p = 5) (H.); $[\alpha]_D$: —73,30° (in Benzol; c = 29,625) (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238).

Azelainsäure-di-l-menthylester $C_{29}H_{52}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Azelainsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (H., *Soc.* **95**, 1579). — Zähes Öl. Kp_{20}: 254° bis 256°. $[\alpha]_D^{15}$: —72,68° (in Chloroform; p = 5).

Sebacinsäure-di-l-menthylester $C_{30}H_{54}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Sebacinsäuredichlorid und l-Menthol bei 100° (H., *Soc.* **95**, 1580). — Zähes Öl. Kp_{20}: 256° bis 258°. $[\alpha]_D^{15}$: —67,08° (in Chloroform; p = 5).

Mesaconsäure-di-l-menthylester $C_{25}H_{42}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Mesaconsäuredichlorid und l-Menthol durch Erhitzen auf 130° (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1310). — Dicke Flüssigkeit. $D_4^{17,6}$: 0,9904. $[\alpha]_D^{17,6}$: —91,05°.

Hexen-(2)-disäure-di-l-menthylester, $\Delta^{\alpha,\beta}$-Dihydromuconsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt das aus $\Delta^{\alpha,\beta}$-Dihydromuconsäure und Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid mit l-Menthol auf 100° (HILDITCH, *Soc.* **95**, 1572). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{15}$: —88,80° (in Chloroform; p = 5).

Hexen-(3)-disäure-di-l-menthylester, $\Delta^{\beta,\gamma}$-Dihydromuconsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen der Säure mit l-Menthol im Einschlußrohr auf 130° (H., *Soc.* **95**, 1572). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{15}$: —81,52° (in Chloroform; p = 5).

Hexadien-(2.4)-disäure-di-l-menthylester, Muconsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{42}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt das aus Muconsäure und Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid mit l-Menthol auf 100° (H., *Soc.* **95**, 1571). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 168°. $[\alpha]_D^{15}$: —93,40° (in Chloroform; p = 2,5).

Kohlensäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-carbonat $C_{21}H_{38}O_3 = (C_{10}H_{19} \cdot O)_2CO$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des [l-Menthyl]-carbamats (s. u.) aus Mentholnatrium und Dicyan oder Chlorcyan, wenn man die bei der Krystallisation des Menthylcarbamats aus Alkohol verbleibenden Rückstände anhaltend mit Wasser destilliert (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 469). Aus Mentholnatrium und Phosgen (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850) oder Chlorameisensäureäthylester (v. H., D. R. P. 99057; *C.* **1898** II, 1190; *Frdl.* **5**, 727) in Toluol. — *Darst.* Aus l-Menthol und Phosgen bei Gegenwart von Pyridin in Chloroformlösung (H. ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 43). — Blättchen (aus Alkohol); Prismen (aus Toluol). Monoklin sphenoidisch (WEINSCHENK, JÜRGENSEN, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 654). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). F: 105° (A.; E.), 106° (v. H.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Toluol (A.). $[\alpha]_D^{18}$: —92,52° (in Benzol; p = 2,021) (A.). — Wird durch alkoh. Kali bei 100° in Kohlensäure und Menthol zerlegt; mit alkoh. Ammoniak erfolgt dieselbe Reaktion erst bei 175° (A.).

Kohlensäure-l-menthylester-chlorid, [l-Menthyl]-kohlensäurechlorid $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot COCl$. *B.* Aus l-Menthol durch Einw. des Additionsproduktes aus Antipyrin und $COCl_2$ (BAYER & Co., D. R. P. 117624; *C.* **1901** I, 428). — Schwach nach Menthol riechendes Öl. Kp_{13}: 105—106°.

Kohlensäure-l-menthylester-amid, Carbamidsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-carbamat, „Mentholurethan" $C_{11}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Mentholnatrium in Toluol mit Dicyan oder Chorcyan bis zur beginnenden Braunfärbung, entfernt die entstandenen Salze mit Wasser, destilliert das Toluol ab und nimmt den Rückstand in Alkohol auf (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 463). Aus l-Menthol oder Mentholnatrium durch Einw. von Carbamidsäurechlorid oder folgeweise Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Phosgen und Ammoniak (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — Geruchlose prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (v. H.), 165° (A.). Sublimiert schon bei 100° (A.). Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig, fast unlöslich in siedendem Wasser (A.). $[\alpha]_D^{18}$: —85,11° (in Chloroform; p = 0,5801) (A.). — Zersetzt sich oberhalb 200° unter Bildung von Cyanursäure (A.). Wird durch Wasser und verdünnte Salzsäure im Einschlußrohr in Menthol, Ammoniak und CO_2 zerlegt (A.). Zerfällt beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge unter Bildung von Menthol und Kaliumcyanat (A.). Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 130° ein und bewirkt dann Spaltung in Acetamid, CO_2 und Menthylacetat (A.). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure entsteht Benzyliden-bis-carbamidsäure-l-menthylester $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ (A.).

Monothiokohlensäure-O-l-menthylester-amid, Monothiocarbamidsäure-O-l-menthylester, „[l-Menthyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{21}ONS = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch 5—6-tägige Einw. von 10%igem alkoh. Ammoniak auf [l-Menthyl]-xanthogensäuremethylester (S. 37) (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2476; *Ж.* **35**, 1134; *C.* **1904** I, 1347). — Nädelchen (aus Benzol + Petroläther); Prismen (aus Äther-Alkohol). Monoklin sphenoidisch (ARTEMJEW, *Z. Kr.* **43**, 75; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 656). Zeigt deutliche Triboluminescenz. F: 144—145°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform. $[\alpha]_D$: —120,78° (in Benzol; c = 4,88), —113,17° (in absol. Alkohol; c = 4,34), —110,99° (in Essigester; c = 4,88), —115,90° (in Toluol; c = 4,99), —100,82° (in Dimethylanilin; c = 4,91). — Zerfällt bei 5-stdg. Erwärmen mit alkoh. Kali in Menthol, Kaliumrhodanid und Wasser. Zersetzt sich bei 200—220° in stark rechtsdrehendes p-Menthen-(3), Kohlenoxysulfid und NH_3. Färbt sich beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid intensiv blau (Bildung von Thiobenzophenon?).

Dithiokohlensäure-O-l-menthylester, [l-Menthyl]-xanthogensäure $C_{11}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *Darst.* Das Natriumsalz entsteht durch 20-stdg. Kochen einer Lösung von 16 g Natrium und 100 g l-Menthol in 60—70 g Toluol, Vermischen der vom Rest des Natriums abgegossenen Flüssigkeit mit 250 ccm absol. Äther und Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1117; *B.* **32**, 3333; vgl. BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 213). — Die freie, durch Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes entstehende Säure ist ein Öl, das sich unter Entwicklung von H_2S spontan zersetzt (B., L.; TSCH.). — Natriumsalz. Undeutlich krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (TSCH.). — $CuC_{11}H_{19}OS_2$. Eigelbes Krystallpulver (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin).

[l-Menthyl]-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Methyljodid oder Dimethylsulfat auf [l-menthyl]-xanthogensaures Natrium in Äther oder Benzol (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1118; *C.* **1904** I, 1347; *B.* **32**, 3334). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 39°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich. $[\alpha]_D$: —79,47° (in Benzol; c = 25,238); —80,02° (in Essigester; c = 9,973), — 80,72° (in Chloroform; c = 4,5204). — Bei der trocknen Destillation entstehen als Hauptprodukte stark rechtsdrehendes p-Menthen-(3) und Methylmercaptan.

[l-Menthyl]-xanthogensäure-äthylester $C_{13}H_{24}OS_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* analog dem Methylester (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1124; *C.* **1904** I, 1347). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmelzpunkt 9° erstarrt. D_4^{21}: 1,0192. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol. n_D^{21}: 1,52761. $[\alpha]_D^{20}$: —60,10°.

O-[l-Menthyl]-thiokohlensäure-[l-menthyl]-xanthogensäure-anhydrid $C_{22}H_{38}O_2S_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [l-menthyl]-xanthogensaurem Natrium durch Einw. von Chlorameisensäuremethyl- oder -äthylester oder von Benzoylchlorid (TSCH., Ж. **35**, 1130; *C.* **1904** I, 1347). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (SURGUNOW, *Z. Kr.* **46**, 219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 657). F: 148—149°; leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D$: —53,79° (in Benzol; c = 1,968) (TSCH., Ж. **35**, 1130; *C.* **1904** I, 1347). Zeigt anomale Rotationsdispersion (TSCH., *B.* **42**, 2245). — Zersetzt sich bei ca. 180° unter Bildung von Menthol und stark rechtsdrehendem p-Menthen-(3) (TSCH., Ж. **35**, 1133; *C.* **1904** I, 1347).

O-[l-Menthyl]-thiokohlensäure-disulfid, Bis-{[l-menthyl]-xanthogen} $C_{22}H_{38}O_2S_4 = [C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf [l-menthyl]-xanthogensaures Natrium in Äther (TSCHUGAJEW, *B.* **32**, 3335; Ж. **35**, 1126; *C.* **1904** I, 1347). Durch Behandlung von [l-menthyl]-xanthogensaurem Natrium mit Kupfersulfat in wäßr. Lösung, neben dem Cuprosalz der [l-Menthyl]-xanthogensäure (TSCH., Ж. **35**, 1128). — Gelbe Krystalle (aus Toluol + Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch?) (ALBANSKI, *Z. Kr.* **39**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 657). F: 92,5—93°; leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Äther, Essigester, sehr wenig in Methylalkohol, Alkohol; unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D$: —231,4° (in Benzol; c = 4,9862), —286,10° (in Toluol; c = 13,698), —286,88° (in Chloroform; c = 4,9707), —289,44° (in Essigester; c = 4,9578) (TSCH., Ж. **35**, 1126; *C.* **1904** I, 1347). Zeigt anomale Rotationsdispersion (TSCH., *B.* **42**, 2245). — Zerfällt bei der Destillation in stark rechtsdrehendes p-Menthen-(3), Menthol, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Schwefel (TSCH., *B.* **32**, 3335; Ж. **35**, 1129; *C.* **1904** I, 1347).

Glykolsäure-l-menthylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Menthol und Glykolsäure durch Erhitzen auf 175° (BAYER & Co., D. R. P. 136411; *C.* **1902** II, 1371). Durch Behandeln eines 90° warmen Gemisches von l-Menthol und Glykolsäure mit Chlorwasserstoff (B. & Co.). Durch Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit l-Menthol auf 215° am Rückflußkühler (B. & Co.). Durch Erhitzen von Glykolsäureanhydrid, Glykolid oder Polyglykolid mit l-Menthol auf 200° (B. & Co.). — Geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. In Wasser schwer löslich, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Methoxyessigsäure-l-menthylester, Methylätherglykolsäure-l-menthylester $C_{13}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthol und Methoxyacetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (B. & Co., D. R. P. 191547; *C.* **1908** I, 566). — Flüssig. Kp_{10}: 140°.

Äthoxyessigsäure-l-menthylester, Äthylätherglykolsäure-l-menthylester $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und l-Menthol (B. & Co., vgl. *Pharm. Ztg.* **52**, 212; *P. C. H.* **48**, 192). — Flüssig. Kp_{20}: 153—155°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Wird unter dem Handelsnamen Coryfin (vgl. *C.* **1907** I, 1449) als Schnupfenmittel verwandt (vgl. *Pharm. Ztg.* **52**, 117, 212, 333; **53**, 25, 313; **54**, 67, 839).

S-Methyl-thioglykolsäure-l-menthylester-hydroxymethylat $C_{14}H_{28}O_3S = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Bromessigsäure-l-menthylester und

Dimethylsulfid; es gibt mit Silberoxyd in alkoh. Lösung die freie Base (SMILES, *Soc.* **87**, 455). — Öl. Zersetzt sich in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur langsam in Menthol und Dimethylthetin. — Salze. Dimethylthetinhydrobromid-l-menthylester $C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot SBr(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 87—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: —48,4° (in einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser; c = 2,568); $[\alpha]_D^{21}$: —46,4° (in absol. Alkohol; c = 2,218); $[\alpha]_D^{21}$: —47,3° (in Aceton; c = 4,156). Ist in trocknem Zustande wochenlang haltbar. Zerfällt in Lösung allmählich in Dimethylsulfid und Bromessigsäure-l-menthylester. — Nitrat. Nadeln. Beim Kochen mit Wasser erfolgt fast ausschließlich Verseifung zu Menthol und salpetersaurem Dimethylthetin; Dimethylsulfid entsteht dabei nur in Spuren. — $C_{14}H_{27}O_2S\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 124—125°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff. $[\alpha]_D^{20}$: —30,1° (in Aceton; c = 2,957). — $2C_{14}H_{27}O_2S\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelbes Krystallpulver. F: 177° (Zers.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Epichlorhydrin. $[\alpha]_D^{20}$: —40,1° (in Epichlorhydrin; c = 0,9468).

S-Äthyl-thioglykolsäure-l-menthylester-hydroxymethylat, l-Menthylester des inakt. S-Äthyl-thioglykolsäure-hydroxymethylats $C_{15}H_{30}O_3S = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — Salze. [dl-Methyläthylthetinhydrobromid]-l-menthylester $C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot SBr(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigsäure-l-menthylester und Methyläthylsulfid (S., *Soc.* **87**, 457). Durch Umsetzung des aus Methyläthylsulfid und Bromacetylbromid erhaltenen Säurebromids mit l-Menthol (S., *Soc.* **87**, 459). — Farblose hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 80—82° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —48,0° (in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Wasser; c = 4 46); $[\alpha]_D^{20}$: —46,3° (in absol. Alkohol; c = 2,784); $[\alpha]_D^{20}$: —47,1° (in Aceton; c = 4,095). Liefert bei der Verseifung inakt. Methyläthylthetin. — $2C_{15}H_{29}O_2S\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. F: 173—174°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —37,0° (in Epichlorhydrin; c = 3,158).

S-Äthyl-thioglykolsäure-l-menthylester-hydroxyäthylat $C_{16}H_{32}O_3S = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S(C_2H_5)\cdot OH$. — Salze. Diäthylthetinhydrobromid-l-menthylester $C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot SBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylsulfid und Bromessigsäure-l-menthylester (S., *Soc.* **87**, 460). Farblose Nadeln. F: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —47,8° (in einem Gemisch von gleichen Volumenteilen Alkohol und Wasser; c = 2,88); $[\alpha]_D^{21}$: —46,2° (in absol. Alkohol; c = 5,057); $[\alpha]_D^{20}$: —46,9° (in Aceton; c = 4,497). Zerfällt innerhalb weniger Stunden in Diäthylsulfid und Bromessigsäure-l-menthylester. — $2C_{16}H_{31}O_2S\cdot Cl + PtCl_4$. Ledergelbe Nadeln. F: 148—149° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Epichlorhydrin, schwer in Essigester, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{24}$: —33,9° (in Epichlorhydrin; c = 2,093); $[\alpha]_D^{20}$: —35,7° (in Aceton; c = 1,709).

[dl-α-Oxy-propionsäure]-l-menthylester, [dl-Milchsäure]-l-menthylester $C_{13}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-Milchsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1016). — Sternförmig gruppierte Nadeln. F: 32°. Kp_{15}: 142°. D_4^{20} (flüssig): 0,9835. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. Drehung des flüssigen Esters in unterkühltem Zustand: $[\alpha]_D^{20}$: —72,8°; in alkoh. Lösung: $[\alpha]_D^{17}$: —75,9° (c = 5,0488). Durch fraktionierte Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge lassen sich d- und l-Milchsäure erhalten (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1017).

[dl-α-Äthoxy-propionsäure]-l-menthylester $C_{15}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung der dl-α-Äthoxy-propionsäure mit l-Menthol (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1017). — Öl. Kp_{13}: 140°. D_4^{20}: 0,9363. $[\alpha]_D^{20}$: —60,3°. Bei partieller Hydrolyse mit alkoh. Kali entsteht linksdrehende α-Äthoxy-propionsäure (MC K., TH.).

[dl-α-Oxy-buttersäure]-l-menthylester $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-α-Oxy-buttersäure mit l-Menthol (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1015). — Öl, das allmählich zu Nadeln erstarrt. F: 37°. Kp_{17}: 161°. $[\alpha]_D^{20}$: —70,4° (in Alkohol; c = 4,6988).

[dl-β-Oxy-buttersäure]-l-menthylester $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-β-Oxy-buttersäure mit l-Menthol (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1016). — Öl. Kp_{17}: 169°. D_4^{20}: 0,9859. $[\alpha]_D^{20}$: —62,7°.

β-Oxy-β-cyan-buttersäure-l-menthylester $C_{15}H_{25}O_3N = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester und nascenter Blausäure in Äther (COHN, TAUSS, *B.* **33**, 733). — Nädelchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol + Wasser). F: 73—76°. Leicht löslich. — Natriumsalz. Krystallmasse. Schwer löslich in Benzol und Äther, leichter in Chloroform. Zerfließt an der Luft.

[d-Weinsäure]-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-d-tartrat $C_{24}H_{42}O_6 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Diäthyl-d-tartrat und l-Menthol bei 120—130° (PATTERSON, TAYLOR, *Soc.* **87**, 36). — Nadeln (aus

Alkohol). Läßt sich lange in unterkühltem Zustande aufbewahren; F: 74—75°; D^{100}: 0,9920; $D^{20,7}$: 1,0540; $D^{5,5}$: 1,0660 (P., T., *Soc.* **87**, 36, 37). Molekulares Lösungsvolum in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol: P., T., *Soc.* **97**, 131. $[\alpha]_D^{100}$: $-62,02^0$; $[\alpha]_D^{20,7}$: $-66,63^0$; $[\alpha]_D^{5,5}$: $-67,42^0$ (P., T., *Soc.* **87**, 37); $[\alpha]_D^{20,5}$: $-71,48^0$ (in Alkohol; p = 1,21); $[\alpha]_D^{16,1}$: $-69,71^0$ (in Benzol; p = 1,637); $[\alpha]_D^{16,7}$: $-57,46^0$ (in Nitrobenzol; p = 1,425) (P., T., *Soc.* **97**, 131).

Diacetyl-d-weinsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-[diacetyl-d-tartrat] $C_{28}H_{46}O_8 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [d-Weinsäure]-di-l-menthylester und Acetylchlorid (P., T., *Soc.* **87**, 39). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt frisch bereitet bei 84,5°, nach längerem Aufbewahren aber oder nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 108° (P., T.). $D^{14,4}$: 1,0522; $D^{26,6}$: 1,0434 (P., T.; vgl. P., KAYE, *Soc.* **91**, 708 Anm.); $D^{97,2}$: 0,9970; $D^{123,3}$: 0,9758; $D^{134,4}$: 0,9668; $D^{146,5}$: 0,9577 (P., KAYE, *Soc.* **91**, 708). Molekulares Lösungsvolum in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol: P., T., *Soc.* **87**, 133. Drehungsvermögen des ungelösten flüssigen Esters $[\alpha]_D^{14,4}$: $-50,76^0$ (P., T., *Soc.* **87**, 39); $[\alpha]_D^{97,2}$: $-44,63^0$; $[\alpha]_D^{123,3}$: $-42,59^0$; $[\alpha]_D^{134,4}$: $-41,96^0$ (P., K.). Drehungsvermögen in Alkohol $[\alpha]_D^{19,7}$: $-52,83^0$ (p = 1,79); $[\alpha]_D^{17,4}$: $-52,68^0$ (p = 7,26); in Benzol $[\alpha]_D^{16}$: $-56,87^0$ (p = 1,496); $[\alpha]_D^{21,9}$: $-56,10^0$ (p = 7,80); in Nitrobenzol $[\alpha]_D^{17}$: $-46,85^0$ (p = 1,53); $[\alpha]_D^{17}$: $-46,69^0$ (p = 6,27) (P., T., *Soc.* **87**, 133).

Bis-chloracetyl-[d-weinsäure]-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-[bis-chloracetyl-d-tartrat] $C_{28}H_{44}O_8Cl_2 = [C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(O_2C\cdot CH_2Cl)-]_2$. *B.* Aus [d-Weinsäure]-di-l-menthylester und Chloracetylchlorid (P., T., *Soc.* **97**, 42). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 99—102°. $[\alpha]_D^{19}$: $-42,5^0$ (in absol. Alkohol; c = 1).

l-Weinsäure-mono-l-menthylester, Mono-[l-menthyl]-l-tartrat $C_{14}H_{24}O_6 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimenthylesters (s. u.) (PATTERSON, KAYE, *Soc.* **99**, 1891). — $NaC_{14}H_{23}O_6 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: oberhalb 200°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{18,6}$: $-76,46^0$ (in Wasser; p = 0,3623).

[l-Weinsäure]-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-l-tartrat $C_{24}H_{42}O_0 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{10}$. *B.* Aus 50 g Natriumammoniumsalz der l-Weinsäure und 158 g l-Menthol durch Einleiten von HCl in der Kälte und schließlich bei 110—130° (P., K., *Soc.* **99**, 1889). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42°. Bleibt unterkühlt außerordentlich leicht flüssig. $D^{18,7}$: 1,0450; $D^{99,3}$: 0,9816; $D^{184,9}$: 0,9547. Drehungsvermögen des ungelösten flüssigen Esters $[\alpha]_D^{16,3}$: ca. $-76,11^0$. Drehung in Alkohol $[\alpha]_D^{14,25}$: $-75,64^0$ (p = 2,42); $[\alpha]_D^{18}$: $-75,48^0$ (p = 7,05); in Benzol $[\alpha]_D^{16,3}$: $-73,22^0$ (p = 2,73); $[\alpha]_D^{16,1}$: $-74,57^0$ (p = 5,39); in Nitrobenzol $[\alpha]_D^{20,2}$: $-89,06^0$ (p = 1,98); $[\alpha]_D^{16,3}$: $-89,15^0$ (p = 5,35) (P., K., *Soc.* **89**, 1892).

Diacetyl-l-weinsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-[diacetyl-l-tartrat] $C_{28}H_{46}O_8 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [l-Weinsäure]-di-l-menthylester beim Kochen mit Acetylchlorid (P., K., *Soc.* **89**, 1891). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 102,5°. Bleibt außerordentlich leicht flüssig. D^{16} (flüssig): 1,0550; $D^{19,3}$ (flüssig): 1,0283; $D^{103,0}$: 0,9853; D^{122}: 0,9701; D^{142}: 0,9541. Drehungsvermögen des ungelösten flüssigen Esters $[\alpha]_D^{16}$: $-70,28^0$; $[\alpha]_D^{49,3}$: $-71,98^0$; $[\alpha]_D^{103,0}$: $-75,00^0$; $[\alpha]_D^{122,5}$: $-76,10^0$; $[\alpha]_D^{150}$: $-77,54^0$. Drehungsvermögen in Alkohol $[\alpha]_D^{20,2}$: $-72,21^0$ (p = 3,95); $[\alpha]_D^{16,7}$: $-71,52^0$ (p = 5,80); in Benzol $[\alpha]_D^{21,0}$: $-60,97^0$ (p = 2,06); $[\alpha]_D^{15,3}$: $-61,01^0$ (p = 5,22); in Nitrobenzol $[\alpha]_D^{16,8}$: $-70,09^0$ (p = 2,59); $[\alpha]_D^{15,3}$: $-69,36^0$ (p = 5,36).

Diacetyl-mesoweinsäure-di-l-menthylester, Di-[l-menthyl]-[diacetyl-mesotartrat] $C_{28}H_{46}O_8 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CH(O_2C\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man esterifiziert Mesoweinsäure mit l-Menthol durch HCl bei 110—130° und kocht das entstandene Mesotartrat mit Acetylchlorid (P., K., *Soc.* **91**, 707). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 129°. $D^{130,1}$: 0,9683; D^{140}: 0,9592; $D^{151,4}$: 0,9395. Drehungsvermögen des flüssigen ungelösten Esters $[\alpha]_D^{130,1}$: $-55,29^0$; $[\alpha]_D^{140}$: $-55,44^0$; $[\alpha]_D^{145,6}$: $-55,52^0$. Drehungsvermögen in Alkohol $[\alpha]_D^{19,6}$: $-57,2^0$ (p = 0,45); in Benzol $[\alpha]_D^{17,3}$: $-48,12^0$ (p = 5,20); in Nitrobenzol $[\alpha]_D^{17,3}$: $-47,73^0$ (p = 4,378).

Citronensäure-mono-l-menthylester, Mono-[l-menthyl]-citrat $C_{16}H_{26}O_7 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C_5H_7O_5$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthol mit Citronensäure auf 140°, neben dem neutralen Ester (ZELIKOW, Ж. **34**, 725; *C.* **1903** I, 162; *B.* **37**, 1380). — Glasartige Masse.

Brenztraubensäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-pyruvat $C_{13}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenztraubensäure und l-Menthol durch Erhitzen (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1309). Ein Gemisch von Brenztraubensäure und l-Menthol wird unter zeitweiligem Einleiten von HCl 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1380). — Öl. Kp_{10}: 131—132° (Mc K.); Kp_{22}: 136—140° (C., W.). $D_4^{11,5}$: 0,9917 (C., W.); $D_4^{10,7}$: 0,9896; $D_4^{19,6}$: 0,9852 (Mc K.). $[\alpha]_D^{11,5}$: $-181,7^0$ (C., W.); $[\alpha]_D^{10,7}$: $-94,1^0$; $[\alpha]_D^{18,6}$: $-92,8^0$ (Mc K.). — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und Verseifung der Produkte mit alkoh. Kalilauge wird eine schwach linksdrehende Milchsäure erhalten (Mc K.).

Acetessigsäure-l-menthylester $C_{14}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigester und l-Menthol (COHN, *M.* **21**, 200). — Monokline (?) Nadeln oder Prismen. F: 30—32° (C.), bisweilen 43—45° (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1501). Kp_{11}: 145° (C.). D_{15}^{15}: 0,986 (C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (C.). Drehungsvermögen des flüssigen ungelösten Esters $[\alpha]_D$: —56,60° (C.). Drehungsvermögen in Alkohol $[\alpha]_D^{20}$: —70,1° (c = 5,24) (MC KENZIE, *Soc.* **89**, 379); $[\alpha]_D$: —68,5° (p = 1,5); (L., H., *Soc.* **81**, 1502); in Essigester $[\alpha]_D$: —59,8° (p = 1,5) (L., H.). In sauerstofffreien Lösungsmitteln zeigt die Verbindung Mutarotation; so steigt $[\alpha]_D$ in 1—2%iger Benzollösung von —61,5° bis —68,4°; die Drehungsänderung wird durch Spuren von Basen sowohl wie von Säuren beschleunigt (L., H.). — Acetessigsäurementhylester kondensiert sich in Gegenwart von Basen (Piperidin, Diäthylamin, Tripropylamin) mit Aldehyden je nach den Bedingungen zu α-Alkyliden-acetessigsäure-l-menthylestern oder Alkyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylestern (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 50). Die aus Acetessigsäure-l-menthylester und Äthylmagnesiumbromid entstehende Verbindung liefert bei der Zersetzung mit Säuren unveränderten Ausgangsester zurück (MC K., *Soc.* **89**, 380). Acetessigsäurementhylester liefert mit Benzoldiazoniumsulfat und Natriumacetat Benzolazoacetessigsäure-l-menthylester (Syst. No. 2049), mit p-Toluoldiazoniumsulfat und Natriumacetat p-Toluolazoacetessigsäure-l-menthylester; bei Einw. von überschüssigem Natrium-p-toluoldiazotat entsteht 4.4'-Dimethylformazylameisensäure-l-menthylester (Syst. No. 2096) (L., *Soc.* **83**, 1120). — Acetessigsäurementhylester gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ sofort, in Äther, Benzol oder Chloroform erst nach dem Kochen oder hinzufügen einer organischen Base violette Färbung (L., H., *Soc.* **81**, 1501). — Physiologisches und bakteriologisches Verhalten: COHN, TAUSS, *B.* **33**, 732. — Kupfersalz $Cu(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol) mit Krystallalkohol, welchen sie an der Luft verlieren. Die alkoholfreie Verbindung schmilzt bei 117—118° unter langsamer Zersetzung (L., H., *Soc.* **81**, 1503).

β-Imino-buttersäure-l-menthylester bezw. **β-Amino-crotonsäure-l-menthylester** $C_{14}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester (s. o.) und NH_3 in Gegenwart von etwas Ammoniumacetat (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1505). — Prismen (aus Alkohol). F: 88—89°. $[\alpha]_D$: —105,2° (0,3895 g in 25 ccm Benzol). Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Semicarbazon des Acetessigsäure-l-menthylesters bezw. **β-Semicarbazino-crotonsäure-l-menthylester** $C_{15}H_{27}O_3N_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ester und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (L., H., *Soc.* **81**, 1504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton und heißem Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: —56,1° (in Benzol; p = 1,5).

α-Brom-acetessigsäure-l-menthylester $C_{14}H_{23}O_3Br = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$. Reagiert mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung von Arylazobromessigsäure-l-menthylestern (L., *Soc.* **83**, 1127).

Lävulinsäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 50 g Lävulinsäure und 160 g l-Menthol durch Einleiten von HCl bei 100° (MC KENZIE, *Soc.* **89**, 382). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 169°. $D_4^{19,8}$: 0,9773. $[\alpha]_D^{19,5}$: —60,6°.

α-Äthyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der Äthylacetessigsäure und l-Menthol bei 150° (MC K., *Soc.* **89**, 380). — Farbloses Öl. Kp_{9-10}: 159—161°. D_4^{20}: 0,9653. Drehung des ungelösten Esters $[\alpha]_D^{20}$: —63,0°; in Alkohol $[\alpha]_D^{20,3}$: —67,9° (c = 4,442). — Gibt mit $FeCl_3$ in wasserfreiem Äther erst nach 1-stdg. Stehen eine schwache Färbung.

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{32}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäure-l-menthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid beim Kochen (MC K., *Soc.* **89**, 381). — Öl. Kp_{13}: 180—182,5°. D_4^{20}: 0,9605. $[\alpha]_D^{20}$: —54,8°.

α-Propyliden-acetessigsäure-l-menthylester $C_{17}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester und Propionaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei Zimmertemperatur oder bei 0° (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 51). — Platten (aus heißem Alkohol). F: 84—88°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D$: —34,9° (0, 398 g in 25 ccm Benzol). — Wird durch Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Propionaldehyd zersetzt. Kondensiert sich mit Acetessigsäure-l-menthylester in Gegenwart von etwas Piperidin und Alkohol namentlich in der Wärme zu Propyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester.

Äthyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester $C_{30}H_{50}O_6 = CH_3\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus Acetessigsäure-l-menthylester und Acetaldehyd in Gegenwart von Piperidin in Alkohol (H., L., *Soc.* **85**, 51). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 194° bis 196°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Petroläther. Zeigt in Benzol Mutarotation: Anfangswert $[\alpha]_D$: —24,9°, Endwert $[\alpha]_D$: —26,5° (0,4001 g in 25 ccm).

Propyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester $C_{31}H_{52}O_6 = C_2H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus Propylidenacetessigsäure-l-menthylester und Acetessigsäure-l-menthylester in Gegenwart von etwas Piperidin und Alkohol, namentlich beim Erwärmen (H., L., *Soc.* **85**, 52). — Krystalle (aus Aceton). F: 201—207°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther, fast unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: —26,9° (0,1301 g in 25 ccm Benzol).

Butyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester $C_{32}H_{54}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus Butyraldehyd und Acetessigsäure-l-menthylester in Gegenwart von Piperidin (H., L., *Soc.* **85**, 53). — Nadeln (aus Essigester). F: ca. 184°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol, Aceton und Petroläther. $[\alpha]_D$: —16,8° (0,1857 g in 25 ccm Benzol).

Isobutyliden-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester $C_{32}H_{54}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Acetessigsäure-l-menthylester in Gegenwart von Piperidin und NaOH (H., L., *Soc.* **85**, 54). — Nadeln (aus Essigester). Erweicht bei 193°, schmilzt vollständig bei 202°. Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln. Zeigt in Benzol Mutarotation; Anfangswert $[\alpha]_D$: —42,6°, Endwert $[\alpha]_D$: —46° (0,2933 g in 25 ccm).

Mentholglykuronsäure $C_{16}H_{28}O_7$ s. S. 31.

Diäthylaminoessigsäure-l-menthylester, Diäthylglycin-l-menthylester $C_{16}H_{31}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-l-menthylester und Diäthylamin (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 646). — Geruchloses Öl. Kp_{20}: 160—162°. Färbt sich an der Luft allmählich gelb und nimmt einen lauchartigen Geruch an. — $C_{16}H_{31}O_2N + HCl$. Weiße Blättchen (aus Essigester). F: 108°. Leicht löslich in Wasser. Ist ein Nierengift.

l-Menthylester des Methyl-carboxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyds, Diäthylaminoessigsäure-l-menthylester-hydroxymethylat $C_{17}H_{35}O_3N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch 1-stdg. Erhitzen gleicher Mengen von Diäthylglycin-l-menthylester und Methyljodid am Rückflußkühler (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 647). — Chlorid $C_{17}H_{34}O_2N \cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid und AgCl (E., J.). Blättchen (aus Essigester). F: 185°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol. — Jodid $C_{17}H_{34}O_2N \cdot I$. Farblose Blättchen (aus Essigester). F: 157°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Schwefelsäure-mono-l-menthylester, [l-Menthyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{20}O_4S = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus l-Menthol und Methylensulfat in Benzol beim Erwärmen (Chem. Fabr. Heyden, D. R. P. 208790; *C.* **1909** I, 1521). — Natriumsalz. In Wasser leicht löslich.

Orthokieselsäure-tetra-l-menthylester, Tetra-[l-menthyl]-orthosilicat $C_{40}H_{76}O_4Si = Si(O \cdot C_{10}H_{19})_4$. *B.* Aus l-Menthol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* **18**, 1695). — Prismen (aus Benzol). F: 82° (H.). Kp_{155}: 350° (H.). Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol (H.). $[\alpha]_D$: —95,24° (in Benzol; c = 14,560) (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238).

b) ***Rechtsdrehendes Menthol. d-Menthol***[1]) $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix} CH_2 — CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Bezeichnung vgl. die Vorbemerkung auf S. 28. — *B.* Aus dem linksdrehenden Keton $C_{10}H_{18}O$ des äther. Öls der Buccoblätter durch Reduktion mit Natrium in siedendem Methylalkohol (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 56); man verwandelt den rohen Alkohol durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 125° in den sauren Bernsteinsäureester, unterwirft dessen Strychninsalz der fraktionierten Krystallisation und zerlegt mit Schwefelsäure (SKWORZOW, Ж. **42** II, 55). — F: 38—39,5° (S.). $[\alpha]_D$: +45,30° (S.). — Durch Behandlung ihres unreinen Alkohols mit P_2O_5 erhielten KONDAKOW, BACHTSCHIEW ein linksdrehendes p-Menthen-(3). Das Benzoat des unreinen Alkohols von KONDAKOW, BACHTSCHIEW schmolz bei 82°.

c) ***Rechtsdrehendes Isomenthol, d-Isomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix} CH_2 — CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Bezeichnung vgl. Vorbemerkung auf S. 28. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Bei der Reduktion von l-Menthon oder Rechts-Menthon (Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon) mit Natrium und Alkohol oder trocknem Äther (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 20, 28; *B.* **42**, 846 Anm. 3). Durch vorsichtige Behandlung

[1]) Die Richtigkeit der Auffassung des rechtsdrehenden Menthols als Antipoden des l-Menthols bestätigte nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] TSCHUGAJEW Ж. **42**, 714; *C.* **1910** II, 1709); vgl. auch PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 121).

eines rechtsdrehenden ($[\alpha]_D$: +17,7°) Menthylaminhydrochlorids, das aus dem rohen linksdrehenden Reduktionsprodukt der Menthonoxime abgetrennt wurde, mit salpetriger Säure (B., *B.* **42**, 847; *Verh. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte* **1903** II, 110). — F: 83°; $[\alpha]_D$: +26,3° (B., *B.* **42**, 847). — Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht d-Isomenthon (Syst. No. 613) von der maximalen Drehung $[\alpha]_D$: +93,2° (B., *B.* **42**, 847).

d) ***a-Pulegomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Wahrscheinlich identisch mit d-Isomenthol (s. unter c)[1]. — *B.* Neben l-Menthol und β-Pulegomenthol (s. u.) durch Überleiten von Pulegon in Gegenwart von Wasserstoff über Nickel bei 150° bis 160° (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1301). — Krystalle, die weniger frisch riechen als l-Menthol. F: 84—85°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +30° (in 4%iger alkoh. Lösung), +23° 10′ (in 20%iger alkoh. Lösung).

e) ***β-Pulegomenthol***[2] $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben l-Menthol und α-Pulegomenthol (s. o.) durch Überleiten von Pulegon in Gegenwart von Wasserstoff über Nickel bei 150—160° (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1301). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp: 212—212,5° (korr.). α_D^{11}: +2,6° (l = 100 mm).

f) ***Flüssiges inaktives p-Menthanol-(3) aus Thymol, α-Thymomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Überleiten von Thymol mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel bei 160° (BRUNEL, *C. r.* **137**, 1269; **140**, 252; *Bl.* [3] **33**, 269, 500). — Farblose, sirupöse, stark pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen vom Schmelzpunkt —5° bis 0° erstarrt; siedet völlig unzersetzt bei 215,5°; verdunstet an der Luft sehr rasch, ohne Krystalle zu hinterlassen. D°: 0,913; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig usw. (B., *C. r.* **140**, 252; *Bl.* [3] **33**, 501). — Wird bei der Esterifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid unter den verschiedensten Bedingungen in Ester des β-Thymomenthols (s. u.) verwandelt (B., *C. r.* **140**, 253; *Bl.* [3] **33**, 501). Wird durch Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei 230—240° in Thymol verwandelt; als Nebenprodukt entsteht ein Menthen $C_{10}H_{18}$ (B., *C. r.* **150**, 1529). Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure und Essigsäure bei 0° Thymomenthon $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 613) (B., *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 569). Geht durch Einw. von P_2O_5 oder $KHSO_4$ in der Hitze in inakt. p-Menthen-(3) (Bd. V, S. 89) über (B., *C. r.* **140**, 252; *Bl.* [3] **33**, 501).

g) ***Festes inaktives p-Menthanol-(3) aus Thymol, β-Thymomenthol***[3] $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Thymomenthon (erhalten durch Oxydation von α- oder β-Thymomenthol) mit Natrium und Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (BRUNEL, *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 570). Durch Behandlung von α-Thymomenthol (s. o.) mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid und Verseifung der entstandenen sauren Ester mit überschüssigem Alkali (B., *C. r.* **140**, 253; *Bl.* [3] **33**, 502). — Farblose, im Aussehen und Geruch dem natürlichen l-Menthol gleichende Nadeln (aus Alkohol). F: 28°; Kp: 217°; verdunstet an der Luft weniger rasch als das α-Isomere; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Petroläther und Eisessig, unlöslich in Wasser (B., *C. r.* **140**, 253; *Bl.* [3] **33**, 502). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure und Essigsäure bei 0° Thymomenthon $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 613) (B., *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 569). Wird durch Bernsteinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid in die gleichen sauren Ester zurückverwandelt, aus denen es entstanden ist (B., *C. r.* **140**, 253; *Bl.* [3] **33**, 503).

Saures Succinat des β-Thymomenthols $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Thymomenthol mit 1,5 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (BRUNEL, *C. r.* **140**, 253; *Bl.* [3] **33**, 502). Durch mäßiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen Bernsteinsäureanhydrid, α-Thymomenthol und Pyridin (B.). Durch Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf α-Thymomentholnatrium in der Kälte in Gegenwart von Äther (B.). Aus Bernsteinsäureanhydrid und β-Thymomenthol (B.). — Geruchlose Nadeln (aus Ligroin). F: 80°. Löslich in Alkohol, heißem Ligroin und verdünnten Alkalien. — Liefert beim Verseifen β-Thymomenthol.

---

[1]) Vgl. dazu PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 112.

[2]) Nach PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 112) wahrscheinlich unreines d-Neomenthol (vgl. S. 28).

[3]) Nach PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 111) wahrscheinlich als dl-Menthol aufzufassen.

h) ***Inaktives p-Menthanol-(3) aus Carbanilsäure-l-menthylester*** [1]) $C_{10}H_{20}O$ $= CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carbanilsäure-l-menthylester (Syst. No. 1625) durch 4-stdg. Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol auf 150—160° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 30). — Krystalle. F: 49—51°.

i) ***Inaktives p-Menthanol-(3) aus p-Menthen-(1)-on-(3) und p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von inakt. p-Menthen-(3)-on-(5) (Syst. No. 617) mit Natrium in Äther (WALLACH, *A.* **360**, 74; W., MEISTER, *A.* **362**, 273; vgl. auch URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 400; RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 775). Analog aus inakt. p-Menthen-(1)-on-(3) (W., M.). — Bei der Oxydation entsteht ein inaktives Menthon, dessen Semicarbazon bei 210—212° schmilzt (W., M.).

k) ***Inaktives p-Menthanol-(3) aus Diosphenol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diosphenol $CH_3 \cdot C \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ C(OH) \cdot CO \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot CH(CH_3)_2$ (?) (Syst. No. 667) durch Natrium und siedenden Alkohol (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 61). — Dickliches, nach Menthol riechendes Öl, das bei —10° glasig erstarrt. Kp_{12}: 98—100°; Kp_{763}: 215—216°. Mit Wasserdampf flüchtig. D_{20}^{20}: 0,9052. n_D: 1,464456. Optisch inaktiv. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Addiert kein Brom. Entfärbt Permanganat nicht.

l) Als Derivat eines ***p-Menthanols-(3)*** ist vielleicht das **Acetochlorhydrin des Menthoglykols** $C_{12}H_{21}O_2Cl = CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot CCl(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CHCl \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 549) aufzufassen.

17. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(4), p-Menthanol-(4). „tertiäres Menthol“*** $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \gtrdot C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) p-Menthanol-(4) aus p-Menthen-(3). *B.* Man führt aktives p-Menthen-(3) durch Eisessig-Jodwasserstoff in 4-Jod-p-menthan über, behandelt dieses mit Silberacetat und verseift das so entstandene Acetylderivat (BAEYER, *B.* **28**, 2270). Man erhitzt 1 Tl. akt. Menthen mit 2,5 Tln. Trichloressigsäure $^1/_2$ Stde. lang auf 70—90°, läßt über Nacht stehen und verseift den entstandenen Ester durch alkoholisches Kali (MASSON, REYCHLER, *Bl.* [3] **15**, 967; *B.* **29**, 1844; vgl. TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1158; *C.* **1904** I, 1327). — Flüssig. Kp_{20}: 97—101° (B.), 105° (TSCH.); Kp_{22}: 102,5—105° (M., R.); Kp: 206—207° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **67**, 194). D^{20}: 0,900 (K., SCH.); D_4^{20}: 0,9023 (TSCH.); D^{22}: 0,8999 (M., R.). n_D^{20}: 1,46188 (K., SCH.); n^{22}: 1,45979 (M., R.). — Wird durch Eisessig viel langsamer verestert als l-Menthol (M., R.).

b) p-Menthanol-(4) aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Isopropylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 439; *A. ch.* [8] **10**, 560; PERKIN, *Soc.* **89**, 837). — Sirup von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{24}: 94° (S., M.); Kp_{25}: 97° (P.). — Liefert mit $KHSO_4$ (P.) oder $ZnCl_2$ (S., M.) inaktives Menthen.

18. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexan, Dimethyl-[4-methyl-cyclohexyl]-carbinol, p-Menthanol-(8)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Hexahydro-p-toluylsäureester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 650). — Platten. F: 35—36°. Kp_{20}: 99—101°; Kp_{750}: 206—207°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit $KHSO_4$ entsteht p-Menthen-(8(9)) (P.; vgl. SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2586).

Als Derivat eines p-Menthanols-(8) ist vielleicht das **Acetochlorhydrin des Menthoglykols** (Syst. No. 549) aufzufassen, das oben unter l erwähnt ist.

1.2-Dibrom-1-methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexan, 1.2-Dibrom-p-menthanol-(8), α-Terpineol-dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2 = CH_3 \cdot BrC \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CHBr \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \gtrdot CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem α-Terpineol und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (WALLACH, *A.* **277**, 113). — Öl. — Liefert bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd, Bleihydroxyd oder alkoh. Natriumäthylatlösung Pinolhydrat und Pinol, im letzten Fall auch p-Cymol (W., *A.* **277**, 114). Beim Kochen in Eisessiglösung entsteht fast quantitativ p-Cymol (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 302). Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff 1.2.8-Tribrom-p-menthan (BAEYER, *B.* **27**, 440).

---

[1]) Ist nach PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 111) dl-Neomenthol (vgl. S. 28).

19. ***p-Menthanol-(x)*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. *B.* Aus dem Jod-p-menthan $C_{10}H_{19}I$ (Bd. V, S. 54, Z. 6 v. u.), das durch Erwärmen von Terpinhydrat mit Jodwasserstoffsäure entsteht, durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des entstandenen Acetats (Kp: 220—225°) mit alkoh. Kalilauge (BERKENHEIM, *B.* **25**, 697). — Flüssig. Kp: 210° bis 214°. D_0^0: 0,9151; D_{15}^{15}: 0,9063.

20. ***p-Menthanol-(x)*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. *B.* Man erwärmt das Nitrosoderivat $C_{10}H_{18}O_2N_2$ des aus Citronellaloxim (Bd. I, S. 747) durch Einwirkung von kalter 49%iger Schwefelsäure entstehenden 3-Hydroxylamino-menthens-(8(9)) (?) (Syst. No. 1931) mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert mit Wasserdampf und trennt von dem gleichzeitig entstandenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Veresterung mit Phthalsäureanhydrid (MAHLA, *B.* **36**, 490). — Kp_{19}: 119—125°. D^{20}: 0,910402. n_D: 1,46702. Optisch inaktiv. Riecht terpineolartig.

21. ***1.3-Diäthyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(C_2H_5)\\CH_2\cdot CH(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$.

a) Flüssige Modifikation. *B.* Neben der festen Modifikation bei allmählichem Eintragen von Natrium in die mit Wasser versetzte ätherische Lösung von 1.3-Diäthyl-cyclohexanon-(2) (ZELINSKY, RUDEWITSCH, *B.* **28**, 1342). — Flüssig. Kp: 209—211°.

b) Feste Modifikation. *B.* s. bei der flüssigen Modifikation. — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Riecht nach Menthol (Z., R.).

22. ***1-Methyl-3-[3¹.3¹-dimetho-äthylol-(3²)]-cyclopentan, Dihydrofencholenalkohol a*** $C_{10}H_{20}O = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Äthylester der Dihydrofencholensäure a (welche durch Einw. von salpetriger Säure auf das Oxim des d-Fenchons, Behandlung des entstandenen Nitrimins mit 25%igem wäßr. Ammoniak und Umlagerung des so erhaltenen Fenchonimids durch Erhitzen im Luftstrom auf 105° als Nitril erhalten wird) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2580). — Kp_{10}: 99—100°. D^{22}: 0,9072. n_D: 1,45762.

23. ***1-Methyl-1-methylol-3-methoäthyl-cyclopentan, Dihydrofencholenalkohol b*** $C_{10}H_{20}O = \begin{smallmatrix}H_2C\text{———}CH_2\\HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Äthylester der Dihydrofencholensäure b (welche durch Spaltung von d-Fenchon mit Natriumamid in Form ihres Amids erhalten wird) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2580). — Kp_{11}: 100°. D^{22}: 0,8869. n_D: 1,45662. α_D: +10,0° (l = 10 cm). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu Dihydrofencholenaldehyd b oxydiert.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Kp_{14}: 112—113°. D^{22}: 0,9123. n_D: 1,44159. α_D: +12,44° (l = 10 cm) (SEMMLER, *B.* **39**, 2580).

24. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(5), Dihydroisothujol, Thujamenthol*** $C_{10}H_{20}O = \begin{smallmatrix}HO\cdot HC\text{———}CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *Darst.* Man reduziert eine siedende Lösung von 25 g Isothujon $\begin{smallmatrix}OC\text{———}CH_2\\CH_3\cdot C:C(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ in 400 ccm absol. Alkohol mit 45 g Natrium, unterwirft das mit Wasserdampf übergetriebene Rohprodukt noch einmal der gleichen Behandlung unter denselben Bedingungen und befreit es schließlich von ungesättigten Verbindungen durch Schütteln mit kalter 2—3%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *A.* **323**, 351; vgl. W., *A.* **286**, 104). — Terpineolartig riechender Sirup. Kp: 211—213°; D^{22}: 0,895; n_D^{22}: 1,46345 (W., *A.* **323**, 352). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu Thujamenthon (Syst. No. 613) oxydiert (W., *A.* **286**, 104).

25. ***1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3¹)]-cyclopentan*** $C_{10}H_{20}O = \begin{smallmatrix}H_2C\text{———}CH_2\\(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopenten-(2) (Syst. No. 617) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 251). —

Kp: 198° (B., *Bl.* [4] **5**, 30); Kp_{30}: 110—112° (B., *A. ch.* [7] **18**, 252); Kp_{10}: 90—95° (B., *C. r.* **142**, 1086); D^{15}: 0,9010 (B., *A. ch.* [7] **19**, 252). — Liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopentan (B., *Bl.* [4] **5**, 30). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) entsteht Dihydroisolauronolsäure $\begin{matrix} H_2C & —CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CH(CH_3) & \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ (B., *C. r.* **142**, 1086; vgl. *Bl.* [4] **5**, 30).

26. ***1.2.2.3-Tetramethyl-1-methylol-cyclopentan, Campholalkohol*** $C_{10}H_{20}O$ $= \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \quad \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Campholsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 750; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). — Weiße Nadeln, deren Geruch an den des Borneols erinnert. F: 60°. Kp: 213°.

27. ***1-Methylol-2.3-dipropyl-cyclopropan*** $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion der Ester der 2.3-Dipropyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 894) mit Natrium und absol. Alkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 852; *Bl.* [4] **5**, 1143; *A. ch.* [8] **19**, 197). — Kp_8: 96—98°; Kp_{12}: 104—105°. Riecht stark minzenartig.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Kp_{12}: 104—105° (B., L., *A. ch.* [8] **19**, 198); Kp_{16}: 114—115° (B., L., *C. r.* **144**, 852).

Brenztraubensäureester $C_{13}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_8: 125° (B., L., *Bl.* [4] **5**, 1143).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{14}H_{25}O_3N_3 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (B., L., *C. r.* **144**, 852; *Bl.* [4] **5**, 1143; *A. ch.* [8] **19**, 197).

28. ***Tetrahydroisocampher*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 163; WALLACH, Terpene und Campher [Leipzig 1914], S. 102. — *B.* Durch Reduktion von Isocampher $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 617), der durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Camphernitrimin oder Fenchonnitrimin entsteht, mit Natrium und Alkohol (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 39). Besser aus dem Amin $C_{10}H_{21}N$, welches aus Isocampheroxim durch Reduktion entsteht, durch Einw. von Natriumnitrit (SPICA, *G.* **31** II, 287). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig (A., R.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (A., R.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Dihydroisocampher $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 613) (A., R.).

29. ***a-Dekanaphthenalkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Acetates mit alkoh. Kali (SUBKOW, Ж. **25**, 384; *B.* **29** Ref., 815). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Siedet gegen 215°.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben zwei Dekanaphthylenen aus Chlor-α-dekanaphthen (Bd. V, S. 56) mit Natriumacetat und Eisessig bei 210° (S., Ж. **25**, 384; *B.* **26** Ref., 815). — Riecht angenehm obstartig. Kp: 227—229° (geringe Zers.).

30. ***Sekundärer β-Dekanaphthenalkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 604; *C.* **1999** I, 177. — *B.* Entsteht beim Verseifen von β-Dekanaphthenol-acetat (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (RUDEWITSCH, Ж. **25**, 387; **30**, 596; *B.* **26** Ref., 815; *C.* **1999** I, 176). Entsteht im Gemisch mit seinem tert. Isomeren (S. 46) und dem Dekanaphthylen $C_{10}H_{18}$ (s. Bd. V, S. 56, unter β-Dekanaphthen) durch Kochen von sek. Amino-β-dekanaphthen (Syst. No. 1594) mit KNO_2 in salzsaurer Lösung und Verseifen des entstandenen Salpetrigsäureesters mit Kalilauge (R., Ж. **30**, 603; *C.* **1999** I, 177; vgl. M.). — Farblose Flüssigkeit, die bei —18° noch nicht erstarrt. Kp: 223,5—225,5° (korr.); D_0^{20}: 0,8932; D_0^0: 0,9064 (R.). — Gibt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ein Keton (Kp: 213—218°) (R.).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Aus monochloriertem β-Dekanaphthen mit Natriumacetat und Eisessig bei 250°, neben dem Dekanaphthylen $C_{10}H_{18}$ (s. Bd. V, S. 56, unter β-Dekanaphthen) (R., Ж. **25**, 387; **30**, 596; *B.* **29** Ref., 815; *C.* **1999** I, 176). — Farbloses Öl von angenehm obstartigem Geruch. Kp: 237,5—239,5° (korr.). D_0^0: 0,9323.

31. ***Tertiärer β-Dekanaphthenalkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 604; *C.* **1899** I, 177. — *B.* Beim Kochen eines Gemisches aus tertiärem Amino-β-dekanaphthen, Salzsäure und KNO_2; man zersetzt das ausgeschiedene Öl mit KOH (RUDEWITSCH, Ж. **30**, 602; *C.* **1899** I, 177). — Kp_{749}: 204—206° (R.). D_0^0: 0,9111; D_0^{20}: 0,8979 (R.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Petroläther unter Eiskühlung das Dekanaphthylen $C_{10}H_{18}$ (Kp: 168—171°) (vgl. Bd. V, S. 56, unter β-Dekanaphthen) und ein bei 205—209° unter Zersetzung (M.) siedendes Chlorid (R.).

32. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution*** („Campholalkohol"). Ist wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol (ERRERA, *G.* **23** II, 497; BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 760). — *B.* Durch Einw. von Silbernitrit auf das salzsaure Salz des 1¹-Amino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentans $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$, das aus dem Nitril der rechtsdrehenden Campholsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (E., *G.* **22** II, 115). — Flüssigkeit. Kp: 203°.

33. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Durch Reduktion des aus Cyclolinaloolen (Bd. V, S. 106) darstellbaren Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (Kp_{15}: 83—84°; Syst. No. 613) (KRAUTH, D. R. P. 103979; *C.* **1899** II, 928). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 91—92°. D: 0,888. Besitzt einen angenehmen, an Rosen erinnernden Geruch.

34. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Beim Leiten von Geraniol mit Wasserstoff über Nickel bei 130—140° (ENKLAAR, *B.* **41**, 2086). — Öl. D_4^{15}: 0,906. Riecht mentholartig. — Die Phthalestersäure schmilzt bei 169—170°.

8. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$.

1. ***1-[1³-Metho-butyl]-cyclohexanol-(1)*** $C_{11}H_{22}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclohexanon und Isoamylmagnesiumbromid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 76; *A. ch.* [8] **10**, 545). — Zähflüssiges Öl von campher- und laubartigem Geruch. Kp_{20}: 116°. D_0^0: 0,917; D_4^{17}: 0,908. n_D^{12}: 1,467. — Geht durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160°, desgl. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Phenylisocyanat in einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ (Bd. V, S. 106—107) über.

2. ***1-[1³-Metho-butylol-(1¹)]-cyclohexan. Isobutyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Isovaleraldehyd (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 538). — Flüssigkeit von angenehmem, an Verbenen erinnerndem Geruch. Kp_{20}: 123°. D_0^0: 0,916; D_4^{18}: 0,907. n_D^{18}: 1,462. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ (Bd. V, S. 106).

3. ***1-[1¹-Ätho-propylol-(1¹)]-cyclohexan, Diäthyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Hexahydrobenzoesäureäthylester auf $C_2H_5\cdot MgBr$ in Äther (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4166). — Kp_{14}: 104—106°.

4. ***1-Methyl-2-[2²-metho-propyl]-cyclohexanol-(2)*** $C_{11}H_{22}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (aus o-Kresol) und Isobutylmagnesiumchlorid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 118). — Farblose dickliche Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruch. Kp_{25}: 93—96°. D^0: 0,9218; D^{26}: 0,908. n_D^{26}: 1,466. — Bei der Wasserabspaltung mit $ZnCl_2$ entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch mit Kp_{750}: 183—186°, D^{27}: 0,836, n_D^{27}: 1,462.

5. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexanol-(5)*** $C_{11}H_{22}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 151; **297**, 175.

6. ***1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(OH) \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Feste Form. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) mit einer Lösung von Natrium in Isobutylalkohol auf 215—220°, neben flüssigen Isomeren (S. 47) und anderen Produkten (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 477; *Bl.* [3] **33**, 702). Durch Reduktion von 1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanon-(3) (Syst. No. 614) (Ausgangsmaterial: Pulegon) mit Natrium und absol. Alkohol, neben flüssigen Isomeren (H., *C. r.* **140**,

129; H., M., *Bl.* [3] **33**, 704). — Mentholartig riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 68—69° (Quecksilberbad) (H.; H., M.). Leicht löslich in Äther und Petroläther (H., M.). Ein Präparat aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zeigte $[\alpha]_D$: —70° 22′ (0,1895 g in 10 ccm absol. Alkohol); ein Präparat aus 1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanon-(3) zeigte $[\alpha]_D$: —66° 49′ (0,1871 g in 10 ccm absol. Alkohol) (H., M.).

h) Flüssige Form. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. Bildung s. o. bei dem festen Isomeren. — Präparat aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3): Kp_{16}: 110—112°; D_4^0: 0,9142; D_4^{18}: 0,9025; $[\alpha]_D^{16}$: —18° 8′ (H., M.). Präparat aus 1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanon-(3): Kp_{16}: 110—112°; D_4^0: 0,9055; D_4^{23}: 0,8894; $[\alpha]_D^{23}$: —22° 11′ (H., M.).

7. ***1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexan, „Menthylcarbinol"*** $C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexen-(2) (S. 92) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385). — Nach Anis riechendes Öl. Kp_{20}: 85—90°.

8. ***1.3-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{11}H_{22}O$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Präparat aus schwach rechtsdrehendem Menthon. *B.* Aus (schwach rechtsdrehendem) Menthon und Methylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, *B.* **34**, 2882). — Kp_{20}: 100°. D_4^{25}: 0,8952. $[\alpha]_D$: +12° 22′.

b) Präparat aus Menthon von unbekannter Drehung. *B.* Aus Menthon und Methylmagnesiumjodid in Äther (ARBUSOW, *Ж.* **40**, 644; *C.* **1908** II, 1340). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{749,6}$: 215,5°; Kp_{17}: 103°. D_0^0: 0,9121; D_0^{19}: 0,8970.

9. Derivate eines ***Alkohols*** $C_{11}H_{22}O = C_{11}H_{21}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.***

Chlorderivat $C_{11}H_{20}OCl_2$. *B.* Aus dem Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (S. 102, No. 8), welchen man aus der Fraktion 156—159° des rechtsdrehenden amerikanischen Terpentinöls und Paraformaldehyd erhält, mittels konz. Salzsäure (KRIEWITZ, *B.* **32**, 58). — Weiße Blättchen. F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Optisch inaktiv.

Bromderivat $C_{11}H_{20}OBr_2$. *B.* analog dem Chlorderivat (s. o.) (KRIEWITZ, *B.* **32**, 58). — Weiße Blättchen. F: 77°.

9. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-2-[2³-metho-butyl]-cyclohexanol-(2)*** $C_{12}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (aus o-Kresol) und $C_5H_{11}\cdot MgI$ (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 118). — Kp_{22}: 118—120°. D^0: 0,912; D^{17}: 0,902. n_D^{17}: 1,462. — Wenig beständig. Liefert mit $ZnCl_2$ ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgenden Eigenschaften: Kp: 205—208°; D^0: 0,851; D^{17}: 0,845; n_D^{17}: 1.471.

2. ***1-Methyl-4-[4³-metho-butyl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{12}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) mit einer Lösung von Natrium in gewöhnlichem Amylalkohol auf 215—220°, neben anderen Produkten (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 478; *Bl.* [3] **33**, 705). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{23-24}: 137°. D_4^0: 0,9000; D_4^{20}: 0,8909. $[\alpha]_D^{20}$: —24° 28′.

Acetat $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 131° (H., M., *Bl.* [3] **33**, 706).

3. ***1-Methyl-4-[4³-metho-butyl]-cyclohexanol-(4)*** $C_{12}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (aus p-Kresol) und Isoamylmagnesiumbromid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 440; *A. ch.* [8] **10**, 561). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 125°. D_4^0: 0,9043; D_4^{16}: 0,8937. n_D^{16}: 1,4615. — Liefert mit $ZnCl_2$ einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (Bd. V, S. 108).

10. 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexanol-(5) $C_{13}H_{26}O = H_2C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Vgl. KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 151; **297**, 175.

11. Glutinol $C_{14}H_{28}O$ (?) s. Syst. No. 4743.

12. 1-Methyl-4-[4¹-metho-heptyl]-cyclohexanol-(4), 1-Methyl-4-[sek.-n-octyl]-cyclohexanol-(4) $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und sek. n-Octylmagnesiumjodid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 440; *A. ch.* [8] **10**, 562). — Flüssig. Kp_{15}: 150° (geringe Zers.). D_4^0: 0,8543.

13. Hippokoprosterin $C_{27}H_{54}O$ (?) s. Syst. No. 4729c.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Cyclopenten-(1)-ol-(1) $C_5H_8O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot CH}{H_2C \cdot CH_2}{>}C \cdot OH$ ist desmotrop mit Cyclopentanon $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot CH_2}{H_2C \cdot CH_2}{>}CO$, Syst. No. 612.

Acetat $C_7H_{10}O_2 = C_5H_7 \cdot O_2C \cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Erhitzen von Cyclopentanon mit Acetanhydrid im Einschlußrohr auf 180° (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 572). — Flüssigkeit von eigentümlichem angenehmen Geruch. Kp: 156—158°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Glutarsäure.

2. Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. ***Cyclohexen-(1)-ol-(1), Δ¹-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH}{CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot OH$ ist desmotrop mit Cyclohexanon $H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}{>}CO$, Syst. No. 612.

Acetat $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9 \cdot O_2C \cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Kochen von Cyclohexanon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, *B.* **39**, 1594; M., HÂNCU, *B.* **41**, 567). — Farbloses, fruchtätherartig riechendes Öl. Kp: 180—182° (M.). — Oxydation mit $KMnO_4$ (M.) oder Salpetersäure (M., H.) liefert Adipinsäure. Durch Verseifung wird Cyclohexanon zurückgebildet (M.; M., H.). Eisessig-Bromwasserstoff verwandelt den Ester in der Kälte in 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 620) (M., H.).

Propionat $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Kochen von Cyclohexanon mit Propionsäureanhydrid (M., H., *B.* **41**, 573). — Fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 195—197°.

Butyrat $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_9 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Kochen von Cyclohexanon mit Buttersäureanhydrid (M., H., *B.* **41**, 574). — Ölige Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch. Kp: 214—216°.

2. ***Cyclohexen-(1)-ol-(3), Δ²-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH : CH}{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot OH$. *B.* In geringer Menge durch Einw. bei 0° gesättigter wäßr. Jodwasserstoffsäure auf 2.3-Dibrom-cyclohexanol-(1)-äthyläther im Einschlußrohr bei 80° und Behandeln des entstandenen Dihalogencyclohexanols in kalter alkoh. Lösung mit Zinkstaub (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 273). — Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp: 164—166° (Zers.).

Methyläther $C_7H_{12}O = C_6H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen des cis-2-Jod-cyclohexanol-(1)-methyläthers mit 10%iger alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 269). — Bewegliche Flüssigkeit von starkem, etwas lauchartigem Geruch, die bei —10° noch nicht erstarrt. Kp: 139,8°. D°: 0,928. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser. — Verharzt an der Luft. Entfärbt wäßr. Permanganatlösung sofort. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel Cyclohexanolmethyläther. Addiert bei 0° 1 Mol.-Gew. Brom. Vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol.-Gew. HI zu einer sehr unbeständigen Verbindung.

Äthyläther $C_8H_{14}O = C_6H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-cyclohexan und alkoh. Kalilauge in der Hitze (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 1415). Durch Kochen von cis-2-Jod-cyclohexanol-(1)-äthyläther mit 10%iger alkoh. Kalilauge (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 271). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei —10° noch nicht erstarrt (B.). Kp: 154,5° (B.; C.). D°: 0,911 (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (B.).

3. ***Cyclohexen-(1)-ol-(4),*** ***Δ³-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O$ = $HC\!\!<\!\!{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von rohem 4-Jod-cyclohexanol-(1) (dargestellt durch Behandeln von Chinit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure) mit Chinolin oder wäßr. Alkali (BAEYER, *A.* **278**, 97). — Leicht bewegliche, im Kältegemisch nicht erstarrende Flüssigkeit vom Geruch des Caprylalkohols. Kp: 166° (korr.). Ziemlich löslich in Wasser.

3. Oxy-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. ***Cyclohepten-(1)-ol-(1)*** $C_7H_{12}O$ = ${H_2C\cdot CH_2\cdot CH \atop H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!\!C\cdot OH$ ist desmotrop mit Cycloheptanon ${H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!\!CO$ Syst. No. 612.

Äthyläther $C_9H_{16}O = C_7H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das aus Suberon und PCl_5 entstehende Gemisch von Chloriden (MARKOWNIKOW, Ж. **34**, 912; *A.* **327**, 69). — Flüssig. Kp: 173—175°.

Acetat $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Erhitzen von Suberon mit Acetanhydrid im geschlossenen Rohr auf 175° (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 573). — Erfrischend riechende Flüssigkeit. Kp: 194—196°.

2. ***Cyclohepten-(1)-ol-(3)*** $C_7H_{12}O$ = ${H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH:CH}\!\!>\!\!CH\cdot OH$.

Äthyläther $C_9H_{16}O = C_7H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptendibromid mit alkoh. Kali (MARKOWNIKOW, Ж. **27**, 291; *Bl.* [3] **16**, 263; WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 223). — Kp: 170—175° (M.); Kp_{721}: 173—175° (W.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (W.). — Unbeständig gegen Permanganat (W.). Wird von CrO_3 nicht sehr leicht angegriffen und durch Schwefelsäure nur schwer hydrolysiert (W.).

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-ol-(2)*** $C_7H_{12}O$ = $H_2C\!\!<\!\!{CH_2\cdot C(OH) \atop CH_2 — CH_2}\!\!>\!\!C\cdot CH_3$ oder $H_2C\!\!<\!\!{CH:C(OH) \atop CH_2 - CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Syst. No. 612.

Acetat $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 569; vgl. MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 115). — Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Kp: 185—186° (MA., H.).

4. ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(3)*** $C_7H_{12}O$ = $H_2C\!\!<\!\!{C(OH):CH \atop CH_2 - CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ oder $HC\!\!<\!\!{C(OH)\cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Syst. No. 612.

Acetat $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 570). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 195—196°.

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(4)*** $C_7H_{12}O$ = $HO\cdot C\!\!<\!\!{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4), Syst. No. 612.

Acetat $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 568). — Ölige Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch; Kp: 191—192°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung β-Methyl-adipinsäure. Durch Einw. von HBr in Eisessig entsteht das Keton $C_{14}H_{22}O$ (Syst. No. 620).

6. Derivat eines ***Methylcyclohexenols*** $C_7H_{12}O$ ***von ungewisser Konstitution.***

Äthyläther $C_9H_{16}O$, vielleicht $H_2C\!\!<\!\!{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH = CH}\!\!>\!\!CH\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!{CH_2\cdot CH_2 \atop CH:CH}\!\!>\!\!CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dibromid des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexens-(3) mit wäßr.-alkoh. Kalilauge bei 130° (ZELINSKI, GORSKI, *B.* **41**, 2485; Ж. **40**, 1396; *C.* **1909** I, 532). — Kp_{750}: 169°. D_4^{22}: 0,8746. n_D^{22}: 1,4480. α_D: + 18,56°.

4. **1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)** $C_8H_{14}O = HC\begin{matrix}\diagup CH\text{———}CH_2\diagdown \\ \diagdown CH(OH)\cdot CH_2\diagup\end{matrix}C(CH_3)_2$.

B. Bei der Reduktion von Dimethyldihydroresorcinäthyläther $HC\begin{matrix}\diagup C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\diagdown \\ \diagdown CO\text{———}CH_2\diagup\end{matrix}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 740) mit Natrium und Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **93**, 641). — Farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Kp_{23}: 85°. — Addiert Brom. Liefert ein Acetylderivat und ein Benzoylderivat.

5. Oxy-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. ***1-[Propen-(1²)-yl]-cyclohexanol-(1)*** $C_9H_{16}O = H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix}C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$[1]. *B.* Aus Cyclohexanon, Allyljodid und Zink (SAIZEW, Ж. **41**, 105; *C.* **1909** I, 1402). — Kp: 188—192°.

2. ***1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexen-(1), Dimethyl-[cyclohexen-(1)-yl]-carbinol*** $C_9H_{16}O = H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäureester (10 g) und Methylmagnesiumjodid (aus 5 g Mg) in Äther (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 666). — Öl. Kp_{25}: 96—97°. Riecht nach Cymol und nach Pfefferminze. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck teilweise unter Bildung von Dinormenthadien $C_{18}H_{28}$ (Bd. V, S. 508). Bei der Einw. von Kaliumdisulfat entstehen 1-Methoäthenyl-cyclohexen-(1) und andere Produkte.

3. ***1-Methoäthenyl-cyclohexanol-(4), Pinophorylalkohol*** $C_9H_{16}O = HO\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Reduktion von Pinophoron $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **37**, 240). — Kp: ca. 203°. D^{20}: 0,921. n_D: 1,483.

4. ***1-Methyl-2-[äthylol-(2¹)]-cyclohexen-(1)*** $C_9H_{16}O = H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\text{——}CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot C(CH_3)\diagup\end{matrix}C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1-Methyl-2-äthylon-cyclohexen-(1) in wasserhaltigem Äther mit etwas über 2 At.-Gew. Natrium (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 24). — Flüssig. Kp_{50}: 141—143°.

5. ***1-Methyl-4-[äthylol-(4¹)]-cyclohexen-(1)*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\diagdown \\ \diagdown CH\cdot CH_2\diagup\end{matrix}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, RAHN, *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 93). — Flüssig. Kp: 212—213°; D^{10}: 0,942; n_D^{19}: 1,4836 (W., R., *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 93). — Liefert beim Erhitzen mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure) oder Kaliumdisulfat auf 180—190° eine isomere Verbindung $C_9H_{16}O$ (s. u.) (W., R., *A.* **324**, 94).

Verbindung $C_9H_{16}O$. *B.* Aus 1-Methyl-4-äthylol-cyclohexen-(1) $C_9H_{16}O$ beim Erhitzen mit verd. Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure) oder Kaliumdisulfat auf 180—190° (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 94). — Cineolartig riechende Flüssigkeit. Kp: etwa 169—172°. — Beständig gegen kalte Permanganatlösung.

6. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(6), β.γ-Pulenenol*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH\text{═══}CH\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH(OH)\diagup\end{matrix}C(CH_3)_2$. *B.* Aus β.γ-Pulenenon $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616) mit Natrium und siedendem Alkohol (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1807). — Leichtbewegliches Öl von erfrischend pfefferminzartigem Geruch. Kp_{754}: 189°; Kp_{15}: 82—85°. $D_4^{18,5}$: 0,9209. $n_\alpha^{18,5}$: 1,47113; $n_D^{18,5}$: 1,47398; $n_\beta^{18,5}$: 1,48116; $n_\gamma^{18,5}$: 1,48715. — Reagiert mit $KMnO_4$ schon bei 0° heftig. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig β.γ-Pulenenon.

7. ***1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclopenten-(4)*** $C_9H_{16}O = \begin{matrix}HC\text{——}CH_2\diagdown \\ \| \\ HC\cdot CH(CH_3)\diagup\end{matrix}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 593). — Farbloses dickes Öl. Kp_{30}: 95°. — Läßt sich durch Schütteln mit sehr verd. Schwefelsäure in 1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclopentanol-(4 oder 5) verwandeln. Beim Erhitzen mit Bernstein-

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Arbeit von SAIZEW (Ж. **44**, 1024; *C.* **1913** I, 23), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

säureanhydrid entsteht in geringer Menge 1-Methyl-2-methoäthenyl-cyclopenten-(4). Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Schwefelsäure rotbraun gefärbt.

8. ***1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclopenten-(5)*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 596). — Öl. Kp_{30}: 97—100°. — Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch wenig Schwefelsäure rot gefärbt.

9. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopenten-(1 oder 5)*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot C:CH \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ oder $\begin{matrix} HC\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und $CH_3\cdot MgI$ in Äther, neben 1-Methyl-3-methoäthenyl-cyclopenten-(1 oder 5) (Bd. V, S. 122) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 592). — Öl. Kp_{30}: 100° bis 105°. Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentanol-(1) über. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch etwas Schwefelsäure tiefrot gefärbt.

10. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanol-(2), Camphorol*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot CH(OH) \end{matrix}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Pinakon $C_{18}H_{30}O_2$ bei der Reduktion von Campherphoron (Syst. No. 616) mit Natrium und wasserhaltigem Äther (KERP, *A.* **290**, 143). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{16}: 77—81°.

11. ***1.1.2-Trimethyl-3-methylol-cyclopenten-(2), Isolauronolalkohol, β-Campholytalkohol*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch vorsichtige Reduktion von Isolauronolsäurechlorid $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix}>C\cdot COCl$ (Syst. No. 894) oder Isolauronolaldehyd (Syst. No. 616) (BLANC, *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 234). Durch Reduktion von Isolauronolsäureäthylester mit Natrium und feuchtem Äther (B., *A. ch.* [7] **18**, 234; *C. r.* **142**, 284). — Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch. Kp_{760}: 197° (B., *A. ch.* [7] **18**, 235; *C. r.* **142**, 284). D^{15}: 0,9023 (B., *A. ch.* [7] **18**, 235).

Acetat $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Aus Isolauronolalkohol, Acetanhydrid und Natriumacetat bei 150° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 235). In geringer Menge durch Reduktion von Isolauronolsäurechlorid mit 3%igem Natriumamalgam in Eisessig (B.). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp: 209—210°.

12. ***1.1.2-Trimethyl-5-methylol-cyclopenten-(2), α-Campholytalkohol*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} HO\cdot CH_2\cdot HC—CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix}>CH$. *B.* Durch Reduktion des inaktiven α-Campholytsäureesters oder -amids mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **142**, 284). — Dickliche Flüssigkeit. Kp: 200°. D_4^{22}: 0,9273. n_D^{22}: 1,4762.

Brenztraubensäureester $C_{12}H_{18}O_3 = C_9H_{15}\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_3$. Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{17}: 143—144° (BLANC, *C. r.* **142**, 285).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{13}H_{21}O_3N_3 = C_9H_{15}\cdot O_2C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 137° (BLANC, *C. r.* **142**, 285).

13. ***2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanol-(4)*** $C_9H_{16}O$ = $\begin{matrix} H_2C—CH—CH\cdot CH_3 \\ | \quad CH_2 \quad CH_2 \\ H_2C—CH—CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octen-(2)-on-(4) $\begin{matrix} H_2C—CH—C\cdot CH_3 \\ | \quad CH_2 \quad CH \\ H_2C—CH—CO \end{matrix}$ (Syst. No. 620) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 869) oder von 1.3-Diäthylon-cyclopentan mit Natrium und Alkohol (S., B., *B.* **40**, 4845). — Kp_9: 98—100°; D^{20}: 1,001; n_D: 1,49668 (S., B., *B.* **40**, 4846). Kp_{10}: 100°; D^{15}: 1,012; n_D^{15}: 1,50045 (S., B., *B.* **41**, 869). — Beständig gegen Permanganat (S., B., *B.* **40**, 4846). Liefert beim Behandeln mit PCl_5 in Petroläther das entsprechende Chlorid $C_9H_{15}Cl$ (Bd. V, S. 82, Z. 21 v. o.) (S., B., *B.* **40**, 4846).

Acetat $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Alkohols mit Acetanhydrid und Natriumacetat (S., B., *B.* **40**, 4846). — Kp_9: 104—106°. D^{20}: 1,011. n_D: 1,47151.

14. ***6.6-Dimethyl-bi-cyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Nopinol*** $C_9H_{16}O$ = $H_2C—CH(OH)—CH$, CH_2, $H_2C—CH——C(CH_3)_2$. Tritt in einer flüssigen und einer festen Form auf, die wahrscheinlich stereoisomer sind.

a) α-Nopinol. *B.* Neben dem Pinakon des Nopinons und dem β-Nopinol bei der Reduktion des Nopinons in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 236). — Leicht sublimierende, campherähnlich riechende Nadeln (aus Methylalkohol). F: 102°. Kp: 204—205°. $[\alpha]_D^{18}$: —5,32° (in Äther; p = 12,53). — Bleibt bei mehrwöchiger Berührung mit verd. Schwefelsäure ganz unverändert und ist gegen $ZnCl_2$ viel beständiger als das flüssige Isomere.

b) β-Nopinol. *B.* s. o. — Dickflüssige Masse. $[\alpha]_D^{17}$: —15,03° (in Äther; p = 13,15). — Liefert beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in wenig guter Ausbeute Nopinonen C_9H_{14} (Kp: etwa 157—160°).

15. ***1.7-Dimethyl-bi-cyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Santenol***[1] („π-Norborneol") $C_9H_{16}O$ = $H_2C—C(CH_3)——CH·OH$, $CH·CH_3$, $H_2C—CH———CH_2$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 389. Zur Bezeichnung vgl. auch SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 101; *C.* **1910** II, 1757; KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm. 2.

a) ***Inaktives Santenol*** $C_9H_{16}O$. Die im folgenden vereinigten Angaben beziehen sich wahrscheinlich ausnahmslos auf Gemische von Stereoisomeren (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 129; ASCHAN, *B.* **40**, 4923), vielleicht auch von Strukturisomeren (KOMPPA, Priv.-Mitt.). — *B.* Das Acetat entsteht aus Santen (Bd. V, S. 122) durch Kochen mit Eisessig und etwas verd. Schwefelsäure (A., *B.* **40**, 4923; *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 13; SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 100). Das Formiat entsteht aus Santen durch Kochen mit Ameisensäure (S., B., *B.* **41**, 128). Durch Verseifung erhält man den freien Alkohol. Inaktives Santenol erhält man ferner durch Verseifung des linksdrehenden, aus Teresantalsäure (Syst. No. 895) durch Kochen mit Ameisensäure entstehenden Formiats (S., B., *B.* **40**, 4467). — Tafeln und Prismen (aus niedrig siedendem Ligroin bei 0°). F: 68—70° (S., B., *B.* **40**, 4467), 84° (SCH. & Co.), 97—98° (A.). Kp: 194—196° (SCH. & Co.); Kp: 195—196° (A., *Öfversigt* **53** A, No. 8, S. 13); Kp_9: 87—88° (S., B., *B.* **40**, 4467). Sehr leicht löslich (A., *B.* **40**, 4923). Ein aus einem akt., daher wohl unreinen Acetat ($[\alpha]_D$: +0,08°) gewonnenes Präparat zeigte $[\alpha]_D$: —0,50° (in 10%iger absol.-alkoh. Lösung, D_4^{20}: 0,8079); für Santenol-Präparate aus Fichtennadelöl-Santen wurde sogar $[\alpha]_D$: +7,93° (in 10%iger alkoh. Lösung, D_4^{20}: 0,8072) gefunden (A., *Öfversigt* **53** A, No. 8, S. 13). Nach S., B. (*B.* **40**, 4467) ist Santenol aus Santen optisch inaktiv. — Liefert mit CrO_3 in Eisessig Santenon $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616) (S., B., *B.* **40**, 4467; *Öfversigt* **53** A, No. 8, S. 16). Bei der Oxydation mit ätzalkalischer Permanganatlösung entstehen Santensäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964) und Isosantensäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964) (A., *Öfversigt* **53** A, No. 8, S. 16). Beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure entsteht Santenolmethyläther (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 101). Liefert ein krystallisiertes Phenylcarbamat, das nach ASCHAN (*B.* **40**, 4923) bei 61—62°, nach SCHIMMEL & Co. bei 83° schmilzt. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Santenol in Petroläther entsteht ein Chlorid (F: 59—61°; Kp_{10}: 72—73°), aus welchem bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Santen entsteht (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 128).

Methyläther $C_{10}H_{18}O = C_9H_{15}·O·CH_3$. *B.* Aus Santenol durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 101). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 177—179°. D^{15}: 0,9251. n_D^{20}: 1,45841.

Formiat $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}·O·CHO$. *B.* Durch Kochen von Santen C_9H_{14} (Bd. V, S. 122) mit Ameisensäure (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 128). — Kp_9: 82—84°. D^{20}: 1,010. n_D^{20}: 1,46559.

Acetat $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15}·O_2C·CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 100 g Santen mit 250 g Eisessig und 10 g 50%iger Schwefelsäure auf 60° (ASCHAN, *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 13; vgl. A., *B.* **40**, 4922; SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 99). Man kocht 5 g Santenol mit 30 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat 40 Minuten lang am Rückflußkühler (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4467). — Kp_9: 89—90,5°; D^{20}: 0,987; n_D: 1,45962; optisch inaktiv (S., B.). Kp_8: 89—91°; D_4^{20}: 0,9842; n: 1,45938; das aus aktivem, daher wohl unreinem Santen ($[\alpha]_D$: —0,24°) gewonnene Präparat zeigte $[\alpha]_D$: +0,08° (A.). Kp_5: 79—81°; D^{15}: 0,9971; n_D^{20}: 1,50121; optisch inaktiv (SCH. & Co.). Riecht nach Bornylacetat (SCH. & Co.).

---

[1]) Von ASCHAN (*Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut* **5** [1919], No. 8, S. 26) als α-Santenol bezeichnet.

Isovalerianat $C_{14}H_{24}O_2 = C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 6,5 g Santen ($[\alpha]_D$: −0,24°), 10 g Isovaleriansäure und etwas $ZnCl_2$ bei mehrwöchigem Stehen, z. T. bei 30° bis 35°; Ausbeute 6 g (ASCHAN, *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 14). — Kp_5: 116—117°. D_4^{20}: 0,9503. n: 1,45778. $[\alpha]_D$: +1,18°.

h) Derivat eines ***aktiven Santenols*** $C_9H_{16}O$.

Formiat $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Neben einem Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 10 g Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 895) mit 30 ccm konz. reiner Ameisensäure (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4466). — Kp_9: 87—94°. D^{20}: 1,0092. n_D^{20}: 1,46559. α_D: −10° 15′ (l = 100 mm). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali inakt. Santenol.

16. ***„π-Norisoborneol"*** $C_9H_{16}O = C_9H_{15}\cdot OH$. Zur Bezeichnung vgl. auch SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 101; *C.* **1910** II, 1757. Vielleicht stereoisomer mit Santenol („π-Norborneol") $C_9H_{16}O$ (S. 52) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4469) bezw. ähnliches Isomerengemisch wie Santenol (KOMPPA, Priv.-Mitt.) — *B.* Aus Santenon $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (S., B., *B.* **40**, 4468). — F: 91—92°; Kp_9: 88° (S., B.). — Liefert ein flüssiges Phenylcarbamat (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 101). Läßt sich mit Alkohol und Schwefelsäure nicht ätherifizieren (SCH. & Co.).

17. ***Santenonalkohol*** $C_9H_{16}O = C_9H_{15}\cdot OH$. Vielleicht ähnliches Gemisch wie Santenol (KOMPPA, Priv.-Mitt.). — *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 100; *C.* **1910** II, 1757). — Krystalle. F: 58—62°. Kp: 196—198°. Riecht nach Borneol und Campher. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Santenon $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616). Liefert ein flüssiges Phenylcarbamat. Läßt sich mit Alkohol und Schwefelsäure nicht in den Äther überführen. Beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid auf 140° entsteht eine flüssige Phthalestersäure, deren Silbersalz bei 230° noch nicht schmilzt.

18. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenilol*** $C_9H_{16}O$ =

$H_2C—CH—C(CH_3)_2$
| CH_2 |
$H_2C—CH—CH\cdot OH$

. *B.* Durch Reduktion von Camphenilon (Syst. No. 616) mit Natrium in Alkohol (JAGELKI, *B.* **32**, 1503; KOMPPA, *A.* **366**, 72). — Prismen (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 84° (J.; K.). Kp_{11}: 88,5—89° (J.). Sehr leicht löslich in Ligroin und Alkohol (K.).

Camphenilylacetat $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Aus Camphenilol und Acetanhydrid bei $2^1/_2$-stdg. gelindem Kochen (KOMPPA, *A.* **366**, 73). — Flüssigkeit von intensivem Estergeruch. Kp_{17}: 95—97°. D_4^{20}: 0,9974. n_D^{20}: 1,4628.

Camphenilylxanthogensäuremethylester $C_{11}H_{18}OS_2 = C_9H_{15}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. Kp_{19}: 152—155° (WAGNER, LEMISCHEWSKI, Sitzungsprotokoll der Abteilung für Physik und Chemie der Gesellschaft der Naturforscher an der Universität Warschau [Mai 1903]). — Gibt bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck Apobornylen (Bd. V, S. 123).

19. ***2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Santenhydrat***[1] $C_9H_{16}O$ =

$H_2C—CH—C(CH_3)\cdot OH$
| CH_2 |
$H_2C—CH—CH\cdot CH_3$

. *B.* Durch Einw. von Kalkmilch auf Santenhydrochlorid $C_9H_{15}Cl$ (Bd. V, S. 82) bei 70—80° (ASCHAN, *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 9). — Nadeln (aus verd. Alkohol) von pilzartigem, an Nonylalkohol erinnerndem Geruch. F: 101—102°. Kp: 192°. Für ein aus aktivem (daher wohl unreinem) Santen ($[\alpha]_D$: −0,24°) gewonnenes Präparat wurde gefunden $[\alpha]_D$: +0,49° (in 10%iger absol.-alkoh. Lösung, D_4^{20}: 0,8090). — Santenhydrat ist gegen sodaalkalische Permanganatlösung beständig. Bleibt bei längerem Schütteln mit 5%iger Permanganatlösung bei Zimmertemperatur größtenteils unverändert; hierbei entsteht in geringer Menge Oxalsäure. Wird durch Chromsäure in Eisessig teils in Santen (Bd. V, S. 122), teils in Harze verwandelt. Wird durch Eisessig oder 10%ige Oxalsäurelösung auf dem Wasserbade größtenteils in Santen übergeführt.

20. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Fenchocamphorol*** $C_9H_{16}O$ =

$H_2C—CH———CH\cdot OH$
| $>C(CH_3)_2$ |
$H_2C—CH———CH_2$

. *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehendem Fenchocamphoron (Ausgangsmaterial: linksdrehende Oxyfenchensäure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 153°, Syst. No. 1054, aus d-Fenchon) mit Natrium und feuchtem Äther (WALLACH, *A.* **300**, 316; vgl. *A.* **315**, 288). — Borneolähnlich riechende Nadeln. F: 128—130° (W., *A.* **300**, 316).

---

[1]) Von ASCHAN (*Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut* **5** [1919], No. 8, S. 27) auch als *β*-Santenol bezeichnet.

21. ***Alkohol*** $C_9H_{16}O = C_9H_{15}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Man zersetzt die aus Pinen und Chromylchlorid entstehende Verbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ (Bd. V, S. 152, Z. 5 v. u.) mit Wasser und reduziert das entstandene Keton $C_9H_{14}O$ mit Natrium und Alkohol (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 292). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{90}: 147—148°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. — Addiert 2 Atome Brom. Riecht wie Pinen.

6. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(5 oder 6)-ol-(3), Dihydroeucarveol*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ HC{=\!=}CH\cdot CH_2 \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C{-}CH{=}CH \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 102. — *B.* Durch Reduktion von Eucarvon $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_2 \\ HC\cdot CH:CH \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$ (Syst. No. 620) mit Natrium und Alkohol (BAEYER, *B.* **27**, 1922), neben Tetrahydroeucarveol (W., Kö.). — Dickes Öl. Kp_{21}: 109—110° (B.); Kp_{16}: 114°; Kp: 216° (korr.) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2562). D^{20}: 0,929; n_D: 1,47586 (KL., KR.). — Durch Behandlung mit PCl_5 und Kochen des dadurch gebildeten Chlorids mit Chinolin entsteht Euterpen (Bd. V, S. 124) (B., *B.* **31**, 2076).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Alkohols mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2562). — Kp: 223—224° (korr.). D^{20}: 0,951. n_D: 1,46315. — Bleibt beim Kochen mit Chinolin fast unverändert.

2. ***1-Methyl-3-[propen-(3²)-yl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ [1]. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (gewonnen aus Pulegon), Allyljodid und Zink in Äther (SAIZEW, Ж. **41**, 105; *C.* **1909 I**, 1402). — Kp: 205—209°.

3. ***1-Methyl-4-[propen-(4²)-yl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(OH) \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Reduktion des rechtsdrehenden 1-Methyl-4-[propen-(4²)-yl]-cyclohexanons-(3) (gewonnen aus Pulegon über 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* **140**, 129). — Kp_{10}: 98—100°.

4. ***1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclohexen-(1), o-Menthen-(1)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH_2\cdot C(CH_3) \end{matrix}\!\gg\!C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und $CH_3\cdot MgI$ in Äther (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1075). — Farbloser Sirup. Kp_{35}: 110—111° (Zers.). Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Schwefelsäure vorübergehend rot gefärbt. Riecht nach Terpineol und nach Pfefferminze.

5. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexen-(1), m-Menthen-(1)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2{-\!-}CH_2 \\ C(CH_3):CH \end{matrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 498). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (P., T., *Soc.* **91**, 503). — Dickes Öl von durchdringendem Geruch nach Menthol und Terpineol. Kp_{30}: 105—108°. D_4^4: 0,9338; D_{15}^{15}: 0,9257; D_{25}^{25}: 0,9196. n_α^{15}: 1,47521; n_β^{15}: 1,48532; n_γ^{15}: 1,49144. Magnetische Rotation: P., T. — Beim Kochen mit $KHSO_4$ entsteht m-Menthadien-(1.8(9)) (Carvestren). Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch etwas Schwefelsäure erst violett, dann blau gefärbt.

6. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexen-(2), m-Menthen-(2)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH \end{matrix}\!\gg\!C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1101). — Dicke, nach Terpineol und Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 106—108°. — Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ entsteht m-Menthadien-(2.8(9)). Gibt mit etwas Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid eine violette, in Blau umschlagende Färbung.

[1] Die Konstitution wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von SAIZEW (Ж. **43**, 345; *C.* **1911 II**, 204) bewiesen.

7. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexen-(3), m-Menthen-(3)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\frac{CH_2 - CH}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **67**, 1099). — Dicke Flüssigkeit. Riecht nach Pfefferminze. Kp_{20}: 103—104°.

8. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexen-(6), m-Menthen-(6)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = HC<\frac{CH_2 - CH_2}{C(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1887). — Dickes, nach Terpineol riechendes Öl. Kp_{20}: 106—107°. D_{20}^{20}: 0,9376. n_{α}^{20}: 1,47751; n_{β}^{20}: 1,48711; n_{γ}^{20}: 1,49312. — Wird durch Schütteln mit konz. Salzsäure in Carvestren-bis-hydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Bd. V, S. 46) übergeführt. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure entsteht cis-m-Menthandiol-(1.8) $C_{10}H_{20}O_2$ (Syst. No. 549). Bei mehrtägiger Berührung mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid entstehen m-Menthadien-(6.8(9)) (Isocarvestren) (Bd. V, S. 126) und Diisocarvestren $C_{20}H_{32}$ (Bd. V, S. 509). Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch etwas Schwefelsäure zunächst violett, dann blau gefärbt.

Nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$. *B.* Aus m-Menthen-(6)-ol-(8) durch Äthylnitrit und Salzsäure (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1888). — Krystalle. F: 125° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Essigester.

9. ***m-Menthenol von unbekannter Stellung des Hydroxyls und der Doppelbindung, Silveterpineol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Neben Silveterpin beim Behandeln von Silvestren-bis-hydrochlorid mit heißer 2%iger Kalilauge (WALLACH, *C.* **1907** II, 982; *A.* **357**, 72). — Flüssigkeit von intensivem, nicht an Terpineol erinnerndem Geruch. Kp: 210—214°. D^{22}: 0,942. n_D^{22}: 1,4822. — Liefert beim Schütteln mit konz. Salzsäure Silvestren-bis-hydrochlorid.

10. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-ol-(4), p-Menthen-(1)-ol-(4), Terpinenol-(4)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C<\frac{CH_2 - CH_2}{CH - CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehendes Terpinenol-(4)*** („Origanol") $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot C<\frac{CH_2 - CH_2}{CH - CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Ceylon-Cardamomenöl von Elettaria Cardamomum var. β Flück (WALLACH, BOEDECKER, *A.* **350**, 168; *B.* **40**, 596; W., *A.* **356**, 206). Im Majoranöl von Origanum Majorana L. (W., B., *A.* **350**, 170; *B.* **40**, 596; W., *A.* **356**, 206; vgl. SEMMLER, *B.* **39**, 4423). — *B.* Neben p-Menthandiol-(1.4) bei der Einw. verd. Schwefelsäure auf Sabinen in der Kälte (WALLACH, *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215). Durch Verseifung seines Formiats, das aus Sabinen und Ameisensäure unter guter Kühlung entsteht (SEMMLER, *B.* **39**, 4421; *B.* **40**, 2965). Bei 24-stdg. Schütteln von rechtsdrehendem Sabinenhydrat $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH_2 - CH_2}{CH - CH_2}>C\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 508) mit kalter verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 94; **362**, 279). — Kp_{11}: 93—96° (S., *B.* **39**, 4421); Kp: 209—212° (W., *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215). D^{19}: 0,9265 (W., *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215); D^{20}: 0,926 (S., *B.* **39**, 4421). n_D^{19}: 1,4785 (W., *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215); n_D: 1,48033 (S., *B.* **39**, 4421). α_D: +25° 4′ (l = 100 mm) (W., *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215). — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen rechtsdrehendes Menthantriol-(1.2.4) (WALLACH, *A.* **350**, 169, 170; *B.* **40**, 594; W., BOEDECKER, *B.* **40**, 597) und geringe Mengen einer Säure, die sich bei der Destillation im Vakuum in CO_2 und ein Keton $C_9H_{16}O$ spaltet (W., *A.* **356**, 209; vgl. W., *A.* **362**, 261; S., *B.* **39**, 4422). Wird durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure in p-Menthandiol-(1.4) vom Schmelzpunkt 137° übergeführt (W., *B.* **40**, 594). Liefert mit Halogenwasserstoffen in Eisessig die Terpinen-bis-hydrohalogenide $C_{10}H_{18}Hlg_2$ (Bd. V, S. 49, 52, 55) (W., BOEDECKER, *A.* **350**, 168; *B.* **40**, 597; W., *B.* **40**, 594; *A.* **356**, 215; SEMMLER, *B.* **39**, 4422). Beim Erwärmen in Petroläther mit PCl_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Kp: 177—179°) (S., *B.* **39**, 4423). Phenylisocyanat wirkt wasserentziehend (W., BOEDECKER, *A.* **350**, 170), ein Carbanilsäureester entsteht nicht (W., B.; S., *B.* **39**, 4423). Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kaum verändert (S., *B.* **39**, 4423).

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Neben Kohlenwasserstoffen beim Eintropfen von stark gekühltem Sabinen in Ameisensäure, die bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt und gut gerührt wird (SEMMLER, *B.* **39**, 4421). — Kp_{10}: 102—106°. D^{20}: 0,975. n_D: 1,4745. Rechtsdrehend. — Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht ein bei 174—177° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.

b) ***Inaktives Terpinenol-(4)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C<\frac{CH_2 - CH_2}{CH - CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben Terpinen und anderen Produkten beim Schütteln von Terpinen-bis-hydrochlorid mit

2%iger wäßr. Kalilauge bei 50—100° (WALLACH, *A.* **350**, 155; **358**, 216). Neben 1.4-Oxido-p-menthan bei der Einw. von wäßr. Oxalsäurelösung auf p-Menthandiol-(1.4) vom Schmelzpunkt 137° (W., *A.* **356**, 217). — Erstarrt selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht. Kp: 212—214°; Kp_{11}: gegen 90°; D: 0,9290; n_D: 1,4803 (W., *A.* **350**, 155). — Liefert bei der Einw. von HCl Terpinen-bis-hydrochlorid (Bd. V, S. 49) (W., *A.* **350**, 156). Addiert beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure langsam Wasser unter Bildung von p-Menthandiol-(1.4) vom Schmelzpunkt 137° (W., *A.* **380**, 101; vgl. *A.* **358**, 218).

11. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexen-(1), p-Menthen-(1)-ol-(8), α-Terpineol,*** häufig ***„Terpineol“*** schlechthin genannt $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ [ältere Bezeichnungen: Terpinol, Terpilenol]. Zur Bezeichnung als α-Terpineol vgl. WALLACH (*A.* **345**, 127 Anm. 2).

Historisches s. bei flüssigem Terpineol des Handels, S. 62—63.

Vorkommen. α-Terpineol findet sich häufig in freiem Zustande, bisweilen auch verestert, in ätherischen Ölen. Die daraus isolierten Präparate waren teils linksdrehend, teils rechtsdrehend, teils inaktiv. Auch die optisch aktiven Präparate lieferten beim oxydativen Abbau das bei 63° schmelzende inakt. Lacton der 3-[Methoäthylol-(3¹)]-heptanon-(6)-säure-(1) $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH—CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot O\cdot CO$ (Syst. No. 2475); dies ist vielleicht auf Beimengung mehr oder weniger erheblicher Mengen von dl-α-Terpineol zurückzuführen. Auch ist zu berücksichtigen, daß nicht in allen Fällen eine vollkommene Trennung des Terpineols von anderen aktiven Bestandteilen ätherischer Öle erreicht worden sein dürfte.

Rechtsdrehendes α-Terpineol wurde gefunden: Im Cypressenöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, S. 34; *C.* **1904** I, 1264). Im Malabar-Cardamomenöl von Elettaria Cardamomum Maton (SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1897**, S. 9). Im chinesischen Sternanisöl (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 992; SCH. & Co., Ber. April **1910**, 100; *C.* **1910** I, 1719). Im Cayenne-Linaloeöl (SCH. & Co., Ber. April **1909**, 64; *C.* **1909** I, 1565). Im bitteren Orangenblütenöl (Neroliöl) (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 497; SCH. & Co., Ber. Okt. **1902**, 62; *C.* **1902** II, 1208; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **67**, 318). Im süßen Orangenschalenöl (STEPHAN, *J. pr.* [2] **82**, 530). Im Petitgrainöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1902**, 68; *C.* **1902** II, 1208; WALB., HÜ., *J. pr.* [2] **87**, 322). Im linksdrehenden mexikanischen Linaloeöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1900**, 43; *C.* **1900** II, 970). Im Liebstockwurzelöl (SCH. & Co., Ber. April **1897**, 27; Okt. **1897**, 9 Anm. 3).

Linksdrehendes α-Terpineol wurde gefunden: Im Holzterpentinöl (long leaf pine oil), das durch Wasserdampfdestillation der harzreichen Stümpfe (light wood) von Pinus palustris gewonnen wird (TEEPLE, *Am. Soc.* **30**, 413). Im ätherischen Öl von Asarum canadense L. (POWER, LEES, *Soc.* **61**, 65). Im Campheröl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1903**, 40; *C.* **1903** II, 1124). Im ätherischen Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis Engl. (R. SCHMIDT, WEILINGER, *B.* **39**, 654). Im destillierten Limettöl (BURGESS, PAGE, *Soc.* **85**, 414, 1329). Im rechtsdrehenden mexikanischen Linaloeöl (SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1905**, S. 46; *C.* **1905** II, 1341). Im Niaouliöl aus den Blättern von Melaleuca viridiflora Brogn. et Gris. (BERTRAND, *Bl.* [3] **9**, 436; *C. r.* **118**, 1070). Im Zittwersamenöl (SCHINDELMEISER, *C.* **1907** II, 1516; SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1908**, S. 144).

Inaktives α-Terpineol wurde gefunden: Im Muskatnußöl (POWER, SALWAY, *Soc.* **91**, 2049). Im Cajeputöl (VOIRY, *C. r.* **106**, 1540).

Angaben über das Vorkommen von α-Terpineol, aus denen das optische Verhalten nicht zu ersehen ist: Im Kuromojiblätteröl von Lindera sericea Bl. (KWASNIK, *Ar.* **230**, 265; vgl. SCH. & Co., Ber. April **1904**, 98; April **1907**, 67; *C.* **1904** I, 1265; **1907** I, 1413). Im Citronenöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1902**, 35; *C.* **1902** II, 1207). Im Majoranöl von Origanum Majorana L. (?) (BILTZ, *B.* **32**, 997; vgl. WALLACH, BOEDECKER, *A.* **350**, 170; *B.* **40**, 599). Im Gardeniaöl (PARONE, *C.* **1902** II, 703). Im Kessowurzelöl von Valeriana officinalis L. var. angustifolia Miq. (?) (BERTRAM, GILDEMEISTER, *Ar.* **228**, 485).

a) ***Rechtsdrehendes α-Terpineol, d-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *V.* s. o. — *B.* d-α-Terpineol bezw. seine Ester entstehen: Durch Schütteln von rechtsdrehendem Limonenhydrochlorid mit 2%iger Kalilauge bei 50° (WALLACH, *A.* **350**, 154; SEMMLER, *B.* **28**, 2190). In geringer Menge bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Vol. rechtsdrehendem Citronenöl vom Kp: 175—178°[1]) mit 1½ Vol. Eis-

[1]) Diese als „Citren“ bezeichnete Fraktion ($[\alpha]_D$: +93°) dürfte neben viel d-Limonen eine gewisse Menge l-β-Pinen und wenig γ-Terpinen enthalten haben (vgl. dazu: GILDEMEISTER, MÜLLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 441; *C.* **1909** II, 2159; BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **101**, 383; TILDEN, *The pharmaceutical Journal and Transactions* [3] **9**, 654).

essig auf 100° (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 153). Aus d-Limonen und Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 30—40° (BERTRAM, D. R. P. 67255; *Frdl.* **3**, 892; GILDEMEISTER, Priv.-Mitt.). Aus der Fraktion 156—157° von rechtsdrehendem amerikanischen Terpentinöl und krystallisierter Ameisensäure bei Zimmertemperatur (L., *Bl.* [2] **49**, 330; *A. ch.* [6] **15**, 162). Beim Behandeln von rechtsdrehendem (russischem) Terpentinöl (Kp: 155,5—156,5°) mit dem doppelten Gewicht eines Gemisches aus 3 Tln. 90%igem Alkohol und 1 Tl. Schwefelsäure (D: 1,64) (FLAWITZKI, *B.* **20**, 1957; KREMERS, *Pharmaceutical Review* **26**, 104; *C.* **1909** I, 21). Aus (rechtsdrehendem) Terpentinöl bei 30—40° durch Einw. von Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BERTRAM, D. R. P. 67255; *Frdl.* **3**, 892). Aus rechtsdrehendem Terpentinöl und nitrosen Gasen in wäßr.-alkoh. Lösung (GENVRESSE, *C. r.* **132**, 639). Aus l-Linalool durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° oder mit Eisessig auf 122° oder durch Behandlung mit Eisessig und etwas Schwefelsäure bei 20° oder mit starker Ameisensäure bei 20° (STEPHAN, *J. pr.* [2] **59**, 111; vgl. BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). Aus 15 g d-1-Methyl-cyclohexen-1-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 894) und Methylmagnesiumjodid (aus 10 g Mg) (FISHER, PERKIN jun., *Soc.* **93**, 1875). — Krystalle. Konstanten des Produktes aus Pomeranzenschalenöl: F: 38—40°; Kp_{760}: 219—221°; D^{15}: 0,938; n_D^{18}: 1,48322; $[\alpha]_D$: +95° 9′ (D, n, α in überschmolzenem Zustand bestimmt) (STEPHAN, *J. pr.* [2] **92**, 530). Konstanten des Produktes aus Orangenblütenöl: Kp_{25}: 115—116°; D^{15}: 0,940; α_D: +31° 30′ (l = 10 cm) (H., Z., *J. pr.* [2] **66**, 497). Konstanten des Produktes aus l-Linalool: F: 33—35°; Kp_{10}: 103—104°; Kp_{760}: 216—218°; D^{15}: 0,936; $[\alpha]_D^{20}$: +16° 12′ (ST., *J. pr.* [2] **59**, 114). Konstanten des Präparats aus Terpentinöl: Kp_{760}: 213,7—217,7° (korr.); D_4^0: 0,9335; $D_4^{19,5}$: 0,9189; n_α^{15}: 1,47388; n_D^{15}: 1,47622; n_γ^{15}: 1,48862; $[\alpha]_D^{19,5}$: +48,4° (FLAWITZKI, *B.* **20**, 1958). — Angaben über chemisches Verhalten s. bei dl-α-Terpineol.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* s. o. bei d-α-Terpineol. — Kp_{40}: 133—136°. D^0: 0,9989. $[\alpha]_D$: +16° 33′ (LAFONT, *Bl.* [2] **49**, 330; *A. ch.* [6] **15**, 198).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *V.* Im Cypressenöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, S. 34; *C.* **1904** I, 1264). Im Malabar-Cardamomenöl von Elettaria Cardamomum Maton (SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1897**, S. 9). — *B.* s. o. bei d-α-Terpineol. Kp_{40}: 140°. D_0^0: 0,9828. $[\alpha]_D$: +52° 30′ (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 153).

b) ***Linksdrehendes α-Terpineol, l-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *V.* Siehe S. 56. — *B.* l-α-Terpineol bezw. seine Ester entstehen: In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Eisessig (1,5 Vol.) auf die Fraktion 155—158° von linksdrehendem französischen Terpentinöl bei Zimmertemperatur oder bei 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] **9**, 523; **16**, 247). Bei eintägigem Stehen von 450 g Links-Pinen (Kp: 155—157°) mit 900 g Eisessig und 100 g $ZnCl_2$ (JERTSCHIKOWSKI, Ж. **26**, 132; *Bl.* [3] **19**, 1585). Aus (linksdrehendem) Terpentinöl bei 30—40° durch Einw. von Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BERTRAM, D. R. P. 67255; *Frdl.* **3**, 892). Man mischt unter Kühlung 100 g salpetrige Säure, gelöst in 100 g Wasser, 400 g 95%igem Alkohol und 400 g Links-Pinen und überläßt das Gemisch sich selbst, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt; nach 2 Monaten sind etwa zwei Drittel des Pinens in Terpineol übergeführt (GENVRESSE, *C. r.* **132**, 638). Neben anderen Produkten aus 2 Tln. linksdrehendem französischen Terpentinöl (Kp: 155—158°) und 1 Tl. krystallisierter Ameisensäure bei mehrwöchigem Stehen (LAFONT, *Bl.* [2] **49**, 325; *A. ch.* [6] **15**, 185). Durch 10-stdg. Schütteln von 1 Tl. linksdrehendem französischen Terpentinöl (Kp: 156—159°) mit einer Mischung von 1,5 Tln. 90%igem Alkohol und 0,5 Tln. Schwefelsäure (D: 1,64) und Zersetzen der Lösung mit Eis (FLAWITZKI, *B.* **12**, 2354; GODLEWSKI, Ж. **31**, 205; *C.* **1999** I, 1241; KREMERS, *Pharmaceutical Review* **29**, 104; *C.* **1909** I, 21). Durch Behandlung von französischem Terpentinöl (Kp: 155—160°) in Eisessig mit einer 50%igen wäßr. Lösung von Benzolsulfonsäure (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 1425; *Bl.* [4] **3**, 141; **5**, 519). Bei Einw. von konz. Ameisensäure auf d-Linalool (STEPHAN, *J. pr.* [2] **59**, 119). Durch 1-stdg. Schütteln einer Lösung von linksdrehendem Pinenhydrat

```
            CH2 --- CH2
          /            \
CH3·C(OH)   C(CH3)2 ---- CH
          \            /
            CH ------- CH2
```

(Syst. No. 508) in wenig Äther mit dem 100-fachen Volumen 5%iger Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 88). Aus 20 g l-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4)-äthylester und Methylmagnesiumjodid (aus 11 g Mg) in Äther (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1875). — Konstanten des Präparats aus d-Linalool: F: 35°; Kp_{760}: 218—219°; D^{15}: 0,938; n_D^{20}: 1,48054; $[\alpha]_D^{20}$: —9° 46′ (STEPHAN, *J. pr.* [2] **56**, 119). Konstanten des Präparats aus Pinenhydrat: F: 37—38°; Kp: 218—219°; $[\alpha]_D^{16}$: —106° (in Äther; p = 16,34) (WALLACH, *A.* **360**, 89). Konstanten des Präparats aus rechtsdrehendem Linaloeöl: F: 34—35°; Kp_{3-4}: 85°; Kp: 219—221°; n_D^{20}: 1,48131; α_D (überschmolzen): —27° 20′ (l = 100 mm) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1905**, S. 46; *C.* **1905** II, 1341). Die höchste bisher beobachtete Drehung zeigte das Präparat von JERTSCHIKOWSKI (Ж. **29**, 136; *Bl.* [3] **16**, 1585), für das folgende Konstanten ermittelt wurden: F: 32°; Kp: 215—218°; $[\alpha]_D$: —117,5°.

Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1478,1 Cal. und 1474,6 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 396). — Angaben über chemisches Verhalten s. bei dl-α-Terpineol.

Nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: ca. 107—108° (WALLACH, *A.* **360**, 90). Liefert mit Piperidin ein Nitrolpiperidid vom Schmelzpunkt 150° (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1897**, 9; W.)

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* s. o. bei l-α-Terpineol. — Flüssig. Kp_{40}: 135—138°; D_0^0: 0,9986; $[\alpha]_D$: —69° 25′ (LAFONT, *Bl.* [2] **49**, 325; *A. ch.* [6] **15**, 185).

c) ***Inaktives α-Terpineol, dl-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *V.* s. S. 56. — *B.* dl-α-Terpineol bezw. seine Ester entstehen: In geringer Menge aus Dipenten [gewonnen aus Kautschuk (BOUCHARDAT, *Bl.* [2] **24**, 109)] bei 60-stdg. Erhitzen mit 1,5 Vol. Eisessig auf 100° (BOU., LAFONT, *A. ch.* [6] **9**, 513). Durch Einw. von Eisessig auf Dipenten in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 30—40° (BERTRAM, D. R. P. 67255; *Frdl.* **3**, 892). Durch Schütteln der Dipenten-bis-hydrochloride vom Schmelzpunkt 50° und 22° (Bd. V, S. 50) mit 2%iger Kalilauge bei 50°, neben anderen Produkten (WALLACH, *A.* **350**, 154). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Terpinen-bis-hydrobromid (Bd. V, S. 52) in Eisessiglösung unter Kühlung mit Silberacetat (WAL., *A.* **350**, 151). Neben anderen Produkten aus l-Bornyljodid (Bd. V, S. 100) (50 g) und Silberacetat (50 g) in 20 ccm Eisessig + 2 ccm Wasser, zunächst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbade (WAGNER, BRYKNER, *B.* **32**, 2315). Durch längere Einw. von Ameisensäure (D: 1,22) oder 1%iger Eisessig-Schwefelsäure auf Geraniol (Bd. I, S. 457) bei Zimmertemperatur (STEPHAN, *J. pr.* [2] **60**, 244). Neben viel β-Terpineol und anderen Produkten bei der Einw. von wasserabspaltenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Kaliumdisulfat auf Terpinhydrat (WALLACH, *A.* **230**, 253); es bildet daher einen Bestandteil des flüssigen Handelsterpineols (S. 62—63). Über Abscheidung aus Handelsterpineol s. unter Darstellung. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, *Soc.* **85**, 665). Aus Pinoldibromid $CH_3\cdot CBr{<}{CH\text{—}CH_2 \atop CHBr\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)_2$) (Syst. No. 2363) durch Reduktion mit Zink und Eisessig in der Kälte (WALLACH, *A.* **281**, 151). Entsteht neben einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, wenn man Cineol mit Methyl- oder Äthylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung umsetzt, den Äther abdestilliert, den Rückstand auf 170—190° erhitzt und die erhaltene harte Masse mit verd. Schwefelsäure bei 0° zersetzt (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 904). — *Darst.* Man zerlegt flüssiges Handelsterpineol (S. 62—63) durch fraktionierte Destillation im Vakuum in zwei Fraktionen, bringt den höher siedenden Anteil (Kp_{760}: 218—220°) durch anhaltendes Abkühlen zum Erstarren, zentrifugiert und krystallisiert mehrmals aus Alkohol um (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2149).

Physikalische Eigenschaften. Krystalle. F: 35° (WALLACH, *A.* **275**, 104; ST., H.). Kp_{752}: 218,8—219,4°; Kp_{10}: 98—99° (ST., H.); Kp_3: 85° (SCHIMMEL & Co.; zitiert bei *Gildem.-Hoffm.* **1**, 394); Kp_{25}: 120—122° (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 851). Spezifisches Gewicht im geschmolzenen bezw. unterkühlten Zustande: D_{15}^{15}: 0,939; D_{20}^{20}: 0,935 (ST., H.); D^{15}: 0,9386 (SCH. & Co.); D_{15}^{15}: 0,9415; D_{25}^{25}: 0,9355; D_{40}^{40}: 0,9282; D_{45}^{45}: 0,9256 (K., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 203). Unlöslich in Wasser (LA.); vgl. dazu auch R. KNOLL (Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung [Halle 1908], S. 53), nach dem flüssiges Handelsterpineol in Wasser merklich löslich ist. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 542. Brechungsvermögen in geschmolzenem bezw. unterkühltem Zustande: n_D^{20}: 1,48312 (ST., H.), 1,48268 (SCH. & Co.); $n_\alpha^{18,4}$: 1,48064; $n_\beta^{18,4}$: 1,49028; $n_\gamma^{18,4}$: 1,49627; $n_\alpha^{43,75}$: 1,47018; $n_\beta^{43,75}$: 1,47966; $n_\gamma^{43,75}$: 1,48527 (K., P.). Magnetische Rotation: K., P., *Soc.* **89**, 851. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1475,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 395).

Chemisches Verhalten der α-Terpineole. Bei der Oxydation von dl-α-Terpineol mit Permanganat erhält man als erstes Reaktionsprodukt in annähernd quantitativer Ausbeute p-Menthantriol-(1.2.8) $C_{10}H_{20}O_3$ vom Schmelzpunkt 121—122° (WALLACH, *A.* **275**, 150; **277**, 110), das bei weiterer Oxydation, am besten mit Chromsäure, leicht und glatt in das bei 63° schmelzende (vgl. WAL., *A.* **277**, 118) Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ der 3-[Methoäthylol-(3¹)]-heptanon-(6)-säure-(1) $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\text{—}CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot O\cdot CO$ (Syst. No. 2475) übergeht (WAL., *A.* **275**, 153; **291**, 342). Bei der Behandlung von dl-α-Terpineol mit Chromsäure und Eisessig erhält man das Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 63° und wenig Terpenylsäure, welche sich auch durch stärkere Oxydation des Terpineols mit Permanganat in reichlichen Mengen darstellen läßt (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **28**, 1783). Durch Oxydation von hochdrehendem l-α-Terpineol mit Permanganat entsteht rechtsdrehendes ($[\alpha]_D$: +5° 1′) p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 117—119° (JERTSCHIKOWSKI, Ж. **28**, 136; *Bl.* [3] **16**, 1585); bei

weiterer Oxydation mit Chromsäure erhielt WALLACH (*A.* **360**, 90) das rechtsdrehende Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 46°, GODLEWSKI (Ж. **31**, 207; *C.* **1899** I, 1241) außerdem aktive (?) Terpenylsäure (F: lufttrocken 45—50°, wasserfrei 79—81°). Durch „CAROsches Reagens" (11 g konz. Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht) wird dl-α-Terpineol in p-Menthantriol-(1.2.8) verwandelt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3633). — α-Terpineol liefert beim Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 150° Hexahydro-p-cymol (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1303). — Halogenwasserstoff führt aktives und inaktives α-Terpineol in gleicher Weise in Dipenten-bis-hydrohalogenide über (WALLACH, *A.* **230**, 265; W., BOEDECKER, *A.* **350**, 157). α-Terpineol vereinigt sich mit Brom zu einem öligen Dibromid (WALLACH, *A.* **230**, 266; **277**, 113), das beim Kochen in Eisessiglösung nahezu quantitativ Cymol liefert (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 302). Verhalten von α-Terpineol gegen unterchlorige Säure: WAGNER, Ж. **31**, 17. — Läßt man α-Terpineol mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (5%iger) stehen, so verwandelt es sich innerhalb weniger Tage in Terpinhydrat zurück (TILDEN, *Soc.* **35**, 289; *B.* **12**, 1132; WALLACH, *A.* **230**, 266); α-Terpineol wird etwas schwieriger hydratisiert als β- und γ-Terpineol (WAL., *A.* **360**, 101; vgl. auch WAL., *A.* **356**, 218). dl-α-Terpineol spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 250° Wasser ab unter Bildung von Dipenten (WAL., *A.* **291**, 362). Beim Erhitzen von dl-α-Terpineol mit Kaliumdisulfat auf 180—190° entsteht als Hauptprodukt Dipenten (WAL., *A.* **275**, 105). Beim Erhitzen von d- oder l-α-Terpineol mit Kaliumdisulfat auf 180° entstehen neben Dipenten d- bezw. l-Limonen (KREMERS, *Pharmaceutical Review* **26**, 105; *C.* **1909** I, 21; vgl. FLAWITZKI, *B.* **12**, 2357; **20**, 1962). Beim Kochen von dl-α-Terpineol mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) wurden gewöhnliches Terpinen (Bd. V, S. 126), Dipenten, Terpinolen und Cineol erhalten (WAL., *A.* **275**, 105). Schwefelsäure in Eisessiglösung führt dl-α-Terpineol auf dem Wasserbade vorwiegend in p-Cymol und wenig Terpinen über (WAL., *A.* **275**, 105). Durch Kochen mit 20%iger Phosphorsäure wird dl-α-Terpineol nur sehr langsam verändert; als Reaktionsprodukte wurden Terpinen, Terpinolen und Cineol nachgewiesen (WAL., *A.* **275**, 106). Bei schwachem Erwärmen von dl-α-Terpineol mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Terpinolen (Darst.) (WAL., *A.* **291**, 361); siedende verd. Ameisensäure (2 g Säure + 10 g Wasser) wirkt dagegen kaum wasserabspaltend (WAL., *A.* **275**, 106). Auch durch Kochen mit wäßr. Oxalsäure kann dl-α-Terpineol vorwiegend in Terpinolen übergeführt werden (WAL., *A.* **275**, 107). Nach FISHER, PERKIN (*Soc.* **93**, 1875) erhält man aus d-α-Terpineol mit wasserfreier Oxalsäure bei 100° vorwiegend Dipenten. α-Terpineol läßt sich nach LAFONT (*A. ch.* [6] **15**, 211) durch Essigsäureanhydrid bei 100° vollständig verestern; bei 110° entsteht aus dl-Verbindung neben dem Acetat auch Dipenten (GINSBERG, Ж. **29**, 249; *C.* **1897** II, 417). Durch Kocben mit dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat läßt sich α-Terpineol in 45 Minuten zu 84,4% verestern; längeres Kochen wirkt schädlich (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 597). Verdünnt man jedoch das α-Terpineol mit dem 4-fachen Gewicht Xylol, so ist die Veresterung nach 5 Stdn. vollständig (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1907**, S. 129). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäureanhydrid: DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 344; PANOW, Ж. **35**, 97; *C.* **1903** I, 1128. α-Terpineol reagiert mit Phthalsäureanhydrid bei 100° nicht; bei 150° erfolgt Abspaltung von Wasser (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 215). — Durch Einw. von Mercurisalzen in alkal. Lösung auf α-Terpineol und Versetzen der erbaltenen Lösung mit KI erhält man zwei isomere traus-Terpin-quecksilberjodide $CH_3\cdot C(OH){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CH(HgI)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (Syst. No. 2351) nnd Cineolquecksilberjodid $CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2 - CH_2 \diagdown}{\genfrac{}{}{0pt}{}{- O - C(CH_3)_2 -}{\diagdown CH(HgI) - CH_2 \diagup}}CH$ (Syst. No. 2665) (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3170; SA., *A.* **329**, 142; SA., SI., *A.* **329**, 166). — α-Terpineol verbindet sich mit Phenylisocyanat zu einem Carbanilsäureester vom Schmelzpunkt 113° (WALLACH, *A.* **275**, 104). — Bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf l-α-Terpineol entsteht Dipenten (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1875).

Inaktives α-Terpineol besitzt den charakteristischen Fliedergeruch des flüssigen Handelsterpineols nur in geringem Maße (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 394; vgl. auch SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1892**, S. 51).

Physiologische Wirkung s. bei Handels-Terpineol, S. 63.

Verwendung von Terpineol s. bei Handels-Terpineol, S. 63.

Vielleicht identisch mit dem inaktiven Terpineol vom Schmelzpunkt 35° ist das Terpineol $C_{10}H_{18}O$, das BOUCHARDAT, VOIRY (*A. ch.* [6] **11**, 563) durch Impfen von rohem Terpineol (erhalten durch Kochen von Terpin mit 0,1%iger Schwefelsäure) mit α-Terpineol aus Dipenten erhielten. — Krystalle. F: 30—32°. Kp: 218°; Kp_{40}: 130—135°. Sehr leicht löslich in Äther. Inaktiv. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Volumen: 1467,7 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **16**, 394). — Lieferte mit HCl Dipenten-bis-hydrochlorid (F: 47—48°) (B., V.).

Nitrosochlorid des dl-α-Terpineols $C_{10}H_{18}O_2NCl = CH_3\cdot ClC<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ bezw. $N_2O_2\left[CH_3\cdot ClC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH\right]_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 15 g Terpineol und 11 ccm Äthylnitrit in 15 ccm Eisessig unter starker Kühlung mit einem Gemisch aus 6 ccm Salzsäure und 6 ccm Eisessig (WALLACH, *A.* **277**, 121). — Körnige Krystalle (aus Essigester), wollige Nadeln (aus Methylalkohol). F: 103° (STEPHAN, *J. pr.* [2] **60**, 247; ST., HELLE, *B.* **35**, 2149), 112—113° (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 397), 120—122° (PERKIN, *Soc.* **65**, 666). — Sehr beständig (WAL.). Beim Erwärmen mit 1 At.-Gew. Natrium in Alkohol entsteht das Oxim des p-Menthen-(1)-ol-(8)-ons-(6) (WAL., *A.* **291**, 346). Mit Natriumacetat in Eisessig erhält man ausschließlich das Oxim des 1.8-Oxido-p-menthanons-(2) $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen C und $C(CH_3)_2$) (Syst. No. 2460) (WAL., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 302). Läßt man Chlorwasserstoff auf Terpineolnitrosochlorid in Essigester einwirken, so entsteht das Oxim des 8-Chlor-p-menthen-(1)-ons-(6) (Syst. No. 617) (BAEYER, *B.* **29**, 20). Analog wirkt Bromwasserstoff (B.). Terpineolnitrosochlorid setzt sich mit Aminen leicht zu Nitrolaminen um (WAL., *A.* **277**, 121; Terpene und Campher, S. 301), so mit Piperidin zu einem Nitrolpiperidid vom Schmelzpunkt 159—160° (WAL., *A.* **277**, 121).

Methyläther des dl-α-Terpineols, Methyl-[dl-α-terpinyl]-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Metallverbindung des dl-α-Terpineols (aus Terpineol und Kaliumnatriumlegierung in Toluol) und Methyljodid in Toluol (BAEYER, *B.* **26**, 826, 2560). — Leicht bewegliche, nach Cymol riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 212° (korr.). — Wird durch Permanganat sofort oxydiert.

Acetat des dl-α-Terpineols, dl-α-Terpinyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *V.* Im Cajeputöl (VOIRY, *C. r.* **106**, 1540). — *B.* Aus dl-α-Terpineol und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf 100° (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 211). Weitere Bildungsweisen s. S. 58—59. — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Bleibt bei —50° flüssig (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] **9**, 515). Kp_{10}: 110—115° (B., L.); Kp_{25}: 126—130° (L.). Siedet unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Essigsäure bei 220° (B., L.; L.). D^0: 0,9705; D^{18}: 0,957; D^{100}: 0,8896 (B., L.); D^0: 0,9753 (L.). An technischen Präparaten mit einem Estergehalt von 90% beobachteten SCHIMMEL & Co. (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 534) folgende Eigenschaften: Kp_5: 90—94°; D^{15}: 0,9544 bis 0,961; n_D^{20}: 1,46526 bis 1,46585. Löslich in ca. 5 Vol. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.). — Liefert mit Chlorwasserstoff Dipenten-bis-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 48° (B., L.; L.). Ziemlich schwer verseifbar (SCH. & Co.).

12. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-ol-(1), p-Menthen-(2)-ol-(1), Phellandrenhydrat*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH : CH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben α-Phellandren durch Zersetzen der aus 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (gewonnen aus linksdrehendem Sabinaketon) und $CH_3\cdot MgI$ entstehenden Verbindung durch Eis und Destillation mit Wasserdampf (WALLACH, *A.* **359**, 285). — Riecht angenehm terpineolartig. Kp: 208° bis 211°; Kp_{10}: 92°. D^{19}: 0,9230; n_D^{19}: 1,4760. Schwach rechtsdrehend.

13. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-ol-(1), p-Menthen-(3)-ol-(1), Terpinenol-(1)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Wurde von WALLACH, MEISTER (*A.* **362**, 269) im Vorlaufe des Handelsterpineols (S. 62—63) nachgewiesen. Entsteht aus 1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid nach der GRIGNARDschen Methode (WALLACH, HEYER, *A.* **362**, 280). — Kp: 208—210°; D^{18}: 0,9265; n_D^{18}: 1,4781 (W., M., *A.* **356**, 218). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht p-Menthan-triol-(1.3.4) vom Schmelzpunkt 120° (W., M., *A.* **356**, 219), das durch weitere Oxydation in α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. III, S. 539) übergeht (W., M., *A.* **362**, 270). Mit Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht Terpinen-bis-hydrochlorid (W., M., *A.* **356**, 219).

14. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(3), p-Menthen-(2 oder 3)-ol-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ CH : C(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ CH_2\cdot C(OH)\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$ kann als desmotrope Form des p-Menthanons-(3) $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\ CH_2 — CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 613) betrachtet werden.

Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Menthon, Orthoameisensäureester und 1 Tropfen Schwefelsäure (ARBUSOW, Ж. **40**, 642; *C.* **1908** II, 1340). — Flüssig. Kp_9: 83° bis 84°. D_0^{20}: 0,8749. — Bei gelindem Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure entsteht Menthon.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von linksdrehendem Menthon mit Acetanhydrid im geschlossenen Rohr auf 240° (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 570). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{11}: 98°. Zeigt starke Rechtsdrehung. — Das durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge regenerierte Menthon dreht rechts.

Bis-p-menthenyl-sulfid, „Menthensulfid" $C_{20}H_{34}S$ = $\left[CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH{=\!=}C}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2\right]_2 S$ oder $\left[CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2{-}C}{>}C\cdot CH(CH_3)_2\right]_2 S$ oder $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH{=\!=}C}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2 \; S \; (CH_3)_2CH\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop C{-}CH_2}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Neben Menthen und Thiomenthon bei der Einw. von P_2S_3 auf Menthon bei 140° (SPERANSKI, Ж. **38**, 1349; *C.* **1907 I**, 1746). Durch Einleiten von H_2S in eine 10%ige, mit Chlorwasserstoff gesättigte alkoh. Lösung von Menthon (FROMM, *B.* **41**, 3661). — Farblose Krystalle. F: 50° (F.), 50,5° (S.). Kp_{28}: 213°; Kp_{33}: 217° (geringe Zers.) (S.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (S.). In Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Chloroform, siedendem Alkohol (S.). — Addiert 4 At.-Gew. Brom (S.; F.). Wird durch kochende alkoh. Salzsäure in Menthon und H_2S gespalten (F.).

15. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-ol-(5), p-Menthen-(3)-ol-(5)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH_2{-\!-\!-}CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Man reduziert das Oxim des p-Menthen-(3)-ons-(5) (Syst. No. 617) [erhalten aus rechtsdrehendem p-Menthen-(3)] mit Zinkstaub und Essigsäure und behandelt das gewonnene Amin mit Essigsäure und Natriumnitrit (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 398; vgl. auch RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **16**, 771). — Kp: 210—215° (U., K.). — Nimmt direkt Brom auf (U., K.).

16. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexen-(3), p-Menthen-(3)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***Linksdrehende Form, l-p-Menthen-(3)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 16 g l-4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester in 100 ccm Äther mit Methylmagnesiumjodid (aus 7,5 g Mg) in 250 ccm Äther (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 847). — Kp_{14}: 101—102°. $[\alpha]_D^{18}$: —67,3° (in Benzol). — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ ein schwach linksdrehendes Gemisch von p-Menthadien-(3.8(9)) (K., P.) und Terpinen (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2586). — Riecht terpineolartig.

b) ***Inaktive Form, dl-p-Menthen-(3)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 40 g dl-4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid (aus 18 g Magnesium) in Äther (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 647). — F: 38—40° (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 851). Kp_{14}: 102° (K., P.); Kp_{25}: 117° bis 120° (P., P.). Dichte im geschmolzenen bezw. unterkühlten Zustande: D_{10}^{10}: 0,9251; D_{15}^{15}: 0,9217; D_{25}^{25}: 0,9158; D_{40}^{40}: 0,9080; D_{45}^{45}: 0,9055 (K., P.). Brechungsvermögen im geschmolzenen bezw. unterkühlten Zustande: $n_\alpha^{16,3}$: 1,47545; $n_\beta^{16,3}$: 1,48522; $n_\gamma^{16,3}$: 1,49105; $n_\alpha^{43,4}$: 1,46341; $n_\beta^{43,4}$: 1,47329; $n_\gamma^{43,4}$: 1,47897 (K., P.). Magnetische Rotation: K., P. — Liefert beim Kochen mit $KHSO_4$ p-Menthadien-(3.8(9)) (P., P.) und Terpinen (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2586).

17. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(4(8))-ol-(1), γ-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot(HO)C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}C(CH_3)_2$. Zur Bezeichnung als γ-Terpineol vgl. WALLACH, *A.* **350**, 159. — *B.* Das Acetat entsteht bei allmählichem Eintragen von 30 g Zinkstaub in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 30 g 1.4.8-Tribrom-p-menthan und 200 g Eisessig; man verseift durch alkoholisches Kali (BAEYER, *B.* **27**, 443). γ-Terpineol findet sich unter den Produkten, die aus cis-Terpin bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäure oder Oxalsäure entstehen (BAEYER, *B.* **27**, 815; vgl. auch STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2157). — Prismen (aus Äther). F: 69—70° (B., *B.* **27**, 444). Leicht flüchtig; destilliert unzersetzt (B., *B.* **27**, 444). — γ-Terpineol wird durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit 4%iger Permanganatlösung zu p-Menthantriol-(1.4.8) oxydiert (BAEYER, BLAU, *B.* **28**, 2296). Gibt mit Eisessig-Chlorwasserstoff ein Gemisch von Dipenten-bis-hydrochlorid und Terpinen-bis-hydrochlorid (WALLACH, *A.* **350**, 160; vgl. BAEYER, *B.* **27**, 444). Geht beim Schütteln mit kalter 1%iger (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 308) Schwefelsäure merklich schneller in Lösung als α-Terpineol; hierbei entsteht ein Gemenge von cis- und trans-Terpin (W., *B.* **40**, 578; *A.* **380**, 101). Dieselben Verbindungen entstehen, wenn γ-Terpineol mit sehr verd. wäßr. Kalilauge geschüttelt wird (W., *B.* **40**, 578). γ-Terpineol liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure terpinenfreies Terpinolen (W., *A.* **368**, 11). Bildet ein festes blaues Nitrosochlorid (BAEYER, *B.* **27**, 446).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* s. S. 61. — Flüssig. Kp_{17}: 110—120° (BAEYER, *B.* **27**, 443). — Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht Terpinolen. Liefert ein charakteristisches blaues Nitrosochlorid (S. 26).

Nitrosohalogenide des Acetats $C_{12}H_{20}O_3NHlg = \frac{CH_3\cdot CO_2}{CH_3}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(Hlg)\cdot C(CH_3)_2\cdot NO$ oder $\frac{CH_3\cdot CO_2}{CH_3}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(NO)\cdot C(Hlg)(CH_3)_2$ s. S. 26.

18. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(8(9))-ol-(1), β-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot(HO)C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Zur Bezeichnung als β-Terpineol vgl. WALLACH, *A.* **345**, 127, Anm. 2. — Historisches s. unten bei flüssigem Terpineol des Handels. — *B.* β-Terpineol entsteht bei der Einw. von wasserentziehenden Mitteln auf Terpinhydrat und findet sich daher im flüssigen Handelsterpineol (s. u.) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, S. 78; *C.* **1901** I, 1008; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2148). Aus 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4) und Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, *Soc.* **85**, 671). — *Darst.* Man zerlegt das flüssige Terpineol des Handels (s. u.) durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum in zwei Fraktionen (Kp: 212—215° und Kp: 218—220° unter gewöhnlichem Druck), bringt die Fraktion 212—215° durch anhaltendes Abkühlen zur Krystallisation, zentrifugiert und krystallisiert aus Alkohol um (ST., H.). — Nadeln. F: 32—33° (ST., H.). Kp_{10}: 90°; Kp_{752}: 209—210° (ST., H.). D_{15}^{15}: 0,923; D_{0}^{20}: 0,919 (ST., H.). n_D^{20}: 1,47470 (ST., H.). — Gibt bei der Oxydation mit kalter 1%iger Permanganatlösung p-Menthantriol-(1.8.9) vom Schmelzpunkt 118°, das bei weiterem Abbau mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ein Gemisch von 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1) und 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) liefert (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2150; vgl. WALLACH, RAHN, *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 87). Liefert mit 1 Mol.-Gew. roher 33%iger Salzsäure in Eisessig 8-Chlor-p-menthanol-(1) (WALLACH, *A.* **350**, 158), mit überschüssigem Halogenwasserstoff Dipentenbis-halogenide (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, S. 80; W., *A.* **350**, 158). Versetzt man β-Terpineol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom und dann mit Eisessig-Bromwasserstoff, so entsteht 1.8.9-Tribrom-p-menthan (W., R.). β-Terpineol geht beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure merklich schneller in Lösung als α-Terpineol und liefert als einziges Hydratationsprodukt gewöhnliches Terpinhydrat (W., *A.* **360**, 101). Liefert mit Phenylisocyanat einen Carbanilsäureester vom Schmelzpunkt 85° (ST., H., *B.* **35**, 2149). — β-Terpineol riecht intensiv nach Hyacinthen (PERKIN, *Soc.* **85**, 671).

Nitrosit $C_{10}H_{18}O_4N_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf eine Lösung von β-Terpineol in Ligroin (WALLACH, SCHMITZ, *A.* **345**, 129). — Farblose oder schwach bläulich gefärbte Nädelchen (aus Aceton + Wasser). F: etwa 78°.

Nitrosat $C_{10}H_{18}O_5N_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: gegen 125° (Zers.) (WALLACH, SCHMITZ, *A.* **345**, 128).

Nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$. *B.* Durch Zusatz von 33%iger Salzsäure zu einem Gemisch von β-Terpineol, Eisessig und Äthylnitrit (WALLACH, SCHMITZ, *A.* **345**, 128). — Krystalle (aus warmem 90%igem Alkohol). F: 102—103° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, S. 79; *C.* **1901** I, 1008; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2150), 103° (W., SCHM.). — Läßt sich durch Behandlung mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von Alkohol oder durch 10—14-tägiges Digerieren mit Alkohol bei Zimmertemperatur in ein schwer zu reinigendes Oxyoxim überführen, das mit wäßr. Oxalsäure einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ (Syst. No. 620), mit 10%iger Schwefelsäure ein Keton $C_{10}H_{14}O$ (Syst. No. 620) liefert (W., SCHM.). Die durch Umsetzung des Nitrosochlorids mit Aminen entstehenden Nitrolamide bleiben leicht amorph; das Nitrolanilid schmilzt bei 148—149° (W., SCHM.).

19. ***Flüssiges Terpineol des Handels, „Terpineol"*** im älteren Sinne $C_{10}H_{18}O$ [im wesentlichen Gemisch von α- und β-Terpineol].

Geschichtliches. Über Zusammensetzung und Eigenschaften des aus Terpinhydrat durch Wasserverlust entstehenden „Terpinols" wurden anfangs die widersprechendsten Angaben gemacht (vgl.: WIGGERS, *A.* **57**, 252; LIST, *A.* **67**, 367; OPPENHEIM, *Bl.* **1862**, 84; *A.* **129**, 149), bis 1878 TILDEN (*Soc.* **33**, 248; **35**, 287; *J.* **1878**, 638; **1879**, 567; *B.* **12**, 1132; vgl. auch: FLAWITZKI, Ж. **11**, 133; *B.* **12**, 857; TANRET, *Bl.* [2] **44**, 105) die komplexe Natur dieses Produktes erkannte und die Bezeichnung Terpinol für die Fraktion 205—215°, welche der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ entsprach, reservierte. Ein ähnliches Produkt hatten anscheinend auch schon DEVILLE (*A. ch.* [3] **27**, 87; *A.* **71**, 351) und BERTHELOT (*C. r.* **34**, 799; *J.* **1855**, 648) in Händen. Weitere Aufklärungen brachten 1885 die Arbeiten von WALLACH (*A.* **230**, 264; **245**, 196), welcher aus dem Terpinol von WIGGERS 3 Kohlenwasserstoffe und einen von ihm „Terpineol" genannten flüssigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ isolierte. Nach seinem Verfahren wurde flüssiges Terpineol von SCHIMMEL & Co. (Bericht vom Oktober **1890**, S. 51; vgl. HESSE, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 18) seit **1890** im großen dargestellt. Als bald

darauf SCHIMMEL & Co. (Bericht vom April **1892**, S. 7, 51; vgl. auch WALLACH, *B.* **24**, 3991) das von VOIRY (*C. r.* **106**, 1540; *Bl.* [2] **50**, 109) im Cajeputöl entdeckte feste Terpineol vom Schmelzpunkt 35° in den Handel brachten, wies WALLACH (*A.* **275**, 103) die Anwesenheit desselben im Handelsterpineol nach und hielt das Vorhandensein strukturisomerer Terpineole im Handelsprodukt nicht für ausgeschlossen. Zur Gewißheit wurde diese Vermutung 1902 durch STEPHAN, HELLE (*B.* **35**, 2148) erhoben, welche das flüssige Handelsterpineol in zwei von WALLACH (*A.* **345**, 127) später als α- und β-Terpineol unterschiedene Alkohole (Schmelzpunkte: 35° und 32°) zerlegten. Als weiteren Bestandteil des Handelsterpineols lehrten WALLACH, MEISTER (*A.* **362**, 269) das Terpinenol-(1) kennen. Auch γ-Terpineol dürfte gelegentlich im Handelsterpineol auftreten (vgl.: BAEYER, *B.* **27**, 815; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2157). [Ob das von BOUCHARDAT, VOIRY (*C. r.* **104**, 996; *A. ch.* [6] **11**, 562) bereits 1887 aus einem Terpinol, das durch Kochen von Terpinhydrat mit 0,1%iger Schwefelsäure bereitet war, abgeschiedene „Terpilenol" oder „Terpol" vom Schmelzpunkt 30—32° mit dem Terpineol vom Schmelzpunkt 35° identisch war, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.]

Darst. von flüssigem Terpineol im großen. Man erwärmt 50 kg Terpinhydrat und 100 Liter 20%iger Phosphorsäure in einer Blase von 300 Liter Inhalt zunächst $^1/_4$ Stde. mit Bodendampf und destilliert dann mit direktem Wasserdampf zunächst langsam unter Abtrennung eines Vorlaufs von 2—5 kg, später rasch, um das Terpineol dem Einfluß der Säure zu entziehen. Die Ausbeute an Rohterpineol beträgt 70—80% des angewandten Terpinhydrats; durch Vakuumdestillation gewinnt man aus diesem Produkt 75—90% reines flüssiges Terpineol (Muguet) (R. KNOLL, Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung [Halle 1908], S. 54).

Dickflüssiges Öl von angenehmem, mild fliederartigem Geruch. Kp: 216—218°; D^{15}: 0,940; D^{20}: 0,935 (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1690**, S. 52).

Biochemisches. Terpineol hemmt die Entwicklung von Staphylokokken und Anthrax-Kulturen schon in großer Verdünnung (KONRÁDI, *Archiv f. Hygiene* **44**, 109 [1902]; MARX, *Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde*, Abt. I, **33**, 74; *Biochem. Zentralbl.* **1903**, 286; LAUBENHEIMER, Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel [Berlin u. Wien 1909], S. 70). Hungernde Kaninchen zeigen nach oraler Zufuhr von Terpineol rasch vorübergehende Vergiftungserscheinungen (KONRÁDI).

Verwendung. Terpineol stellt einen der billigsten und angenehmsten Riechstoffe dar. Das flüssige Handelsterpineol spielt in der Seifenfabrikation eine bedeutende Rolle. Festes Terpineol („Muguet") zeichnet sich durch besondere Feinheit des Geruchs aus und findet Verwendung zur Darstellung von Extraits.

20. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(2), p-Menthen-(8(9))-ol-(2), Dihydrocarveol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{---} CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. Die Strukturformel des Dihydrocarveols läßt die Existenz von 8 optisch aktiven und 4 racemischen Modifikationen voraussehen, deren Isolierung jedoch bisher nur zum Teil gelungen ist.

a) ***Natürliches Dihydrocarveol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{---} CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. *V.* Im Kümmelöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1905**, S. 51; *C.* **1905** I, 1470). — Kp_{7-8}: 100—102°. D^{15}: 0,9368. n_D^{20}: 1,48364. α_D: —6° 14′ (l = 10 cm).

b) ***Gewöhnliches rechtsdrehendes Dihydrocarveol*** [Gemisch von Diastereoisomeren] $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{---} CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Bei ziemlich raschem Eintragen von 24 g Natrium in die Lösung von 20 g d-Carvon in 200 ccm absol. Alkohol (WALLACH, *A.* **275**, 111). Aus rohem salzsaurem Dihydrocarvylamin (aus d-Carvoxim) durch Erwärmen mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (W., *A.* **275**, 128). — Flüssig. Konstanten des Präparats aus d-Carvon: Kp: 224—225°; Kp_{14}: 112°; D^{20}: 0,927; n_D: 1,48168; rechtsdrehend (W.). D_4^{20}: 0,9274; $[\alpha]_D$: +30,56° (TSCHUGAJEW, *B.* **33**, 735; Ж. **36**, 992). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 540. — Wird durch Chromsäure und Eisessig zu linksdrehendem Dihydrocarvon oxydiert (W., *A.* **275**, 114). Bei der Oxydation mit Permanganat (W., *A.* **275**, 155; **277**, 151) entsteht aktives p-Menthantriol-(2.8.9) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2142), das bei weiterer Behandlung mit Chromsäure und Schwefelsäure je nach den Bedingungen aktives 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(2) (TIE., S.) oder aktives(?) 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 92) liefert. Dihydrocarveol gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Dipenten-bis-hydrochlorid (KONDAKOW, *Chem. Z.* **26**, 723). Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff ein Hydrobromid, aus dem durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 112—113° entsteht (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 1590). Dihydrocarveol geht beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure in der Kälte leicht in aktives p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 112—113° über (WALLACH, *A.*

660, 102; Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 346). Mit 35—40%iger Schwefelsäure erhält man die rechtsdrehenden p-Menthandiole-(2.8) vom Schmelzpunkt 112—113°, (α-Verbindung) und 103—104° (β-Verbindung), sowie Dihydropinol (Syst. No. 2363) (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 1721, 1725). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure gibt Dihydrocarveol Terpinen (W., *A.* **275**, 113). Durch Destillation des Xanthogensäureesters aus gewöhnlichem rechtsdrehendem Dihydrocarveol erhält man l-Limonen (TSCHUGAJEW, *B.* **33**, 735) und l-Isolimonen (TSCH., Ж. **36**, 993; *C.* **1905** I, 93). Das gewöhnliche rechtsdrehende Dihydrocarveol läßt sich durch Überführung in Dihydrocarvylxanthogenamid in zwei Diastereoisomere (α- und β-Form) zerlegen, von denen jedoch nur die α-Form (s. u. unter d) rein erhalten werden konnte (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2479; Ж. **66**, 999).

Acetat des gewöhnlichen rechtsdrehenden Dihydrocarveols $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Alkohols mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid (BAEYER, *B.* **26**, 822). — Kp: 232—234° (korr.) (B.), 231—232° (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2562). D^{18}: 0,947 (K., K.). — Wird durch Kochen mit Chinolin nicht verändert (K., K.).

c) ***Gewöhnliches linksdrehendes Dihydrocarveol*** [wohl Gemisch von Diastereoisomeren] $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus l-Carvon analog rechtsdrehendem Dihydrocarveol (WALLACH, *A.* **275**, 111). — Ist linksdrehend (W.). — Verhält sich chemisch wie rechtsdrehendes Dihydrocarveol (W.). Beim Erhitzen des Dihydrocarvylxanthogensäuremethylesters aus gewöhnlichem linksdrehendem Dihydrocarveol entsteht d-Isolimonen neben geringen Mengen einer Verbindung vom Siedepunkt 176—178° (TSCHUGAJEW, POKROWSKI, Ж. **39**, 1333; *C.* **1908** I, 1180).

d) ***d-α-Dihydrocarveol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man verwandelt das gewöhnliche rechtsdrehende Dihydrocarveol in das entsprechende Dihydrocarvylxanthogenamid und zerlegt den krystallinischen Anteil mit alkoh. Kalilauge (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2479; Ж. **36**, 1001). — Kp_{749}: 222,5—223°. D_4^{20}: 0,9204. n_D^{20}: 1,47818. $[\alpha]_D$: +33,86°.

„[d-α-Dihydrocarvyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man setzt das aus der Natriumverbindung des gewöhnlichen rechtsdrehenden Dihydrocarveols und Schwefelkohlenstoff entstandene Natriumsalz mit Methyljodid um, behandelt den erhaltenen Methylester mit alkoh. Ammoniak und trennt die feste α-Verbindung von der flüssigen β-Verbindung (s. u.) durch Umkrystallisieren aus Petroläther (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2480; Ж. **36**, 999). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch hisphenoidisch (KASPEROWITSCH, *Z. Kr.* **43**, 76; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 664) F: 62,5—63,5° (T.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sonst sehr leicht löslich (T.). $[\alpha]_D$: +135,10° (in Benzol; c = 3,004), +136,40° (in Benzol; c = 6,4424) (T.)

e) Derivat des ***l-α-Dihydrocarveols*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

„[l-α-Dihydrocarvyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus gewöhnlichem linksdrehendem Dihydrocarveol analog der d-Verbindung (TSCHUGAJEW, POKROWSKI, Ж. **39**, 1337; *C.* **1908** I, 1180). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (KASPEROWITSCH, Ж. **69**, 1337). F: 62—63°. $[\alpha]_D$: —138,89° (in Benzol; c = 2,0268).

f) Derivat des ***dl-α-Dihydrocarveols*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

„[dl-α-Dihydrocarvyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus gleichen Teilen der optischen Antipoden (TSCHUGAJEW, POKROWSKI, Ж. **39**, 1337; *C.* **1908** I, 1180). — F: 95,5—96°. Schwerer löslich als die aktiven Komponenten.

g) ***β-Dihydrocarveol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus dem öligen Dihydrocarvylxanthogenamid, das gleichzeitig mit dem krystallisierten [d-α-Dihydrocarvyl]-xanthogenamid (s. o.) entsteht, durch Einw. von alkoh. Kalilauge (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2479; Ж. **66**, 103). — Öl. Kp_{20}: 120°. D_4^{20}: 0,9266. n_D^{20}: 1,48087. $[\alpha]_D$: +7,64°.

21. Derivat eines ***p-Menthen-(8(9) oder 4(8))-ols-(2)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$ oder $CH_3\cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}C:C(CH_3)_2$.

Isopinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\frac{CHBr - CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ oder $CH_3\cdot BrC<\frac{CHBr - CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.6.8-Tribrom-p-menthanol-(2) („Pinoltribromid") durch Erwärmen mit Silberacetat in Essigester oder mit Chinolin in Benzol (WALLACH, STIEHL, SIEVERTS, *A.* **306**, 270). — Krystalle (aus Äther). F: 94°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Brom ein Tetrabromid $C_{10}H_{16}OBr_4$ (S. 28), mit HBr gewöhnliches Pinoltribromid (S. 28), beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Carvon, bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig Pinolon $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 617).

22. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(3), p-Menthen-(8(9))-ol-(3), Isopulegol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2 - CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Isopulegol aus Citronellal***[1] $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2 - CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Das Acetat entsteht durch 20-stdg. Erhitzen von 150 g d-Citronellal (Bd. I, S. 745) mit 100 g Essigsäureanhydrid auf 160—180° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 27; vgl. T., SCH., *B.* **29**, 913), durch 20-stdg. Kochen des Acetats der Enolform des Citronellals (Bd. II, S. 140) mit Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig (SEMMLER, *B.* **42**, 2016), oder durch Erhitzen von p-Menthandiol-(3.8) vom Schmelzpunkt 81° (aus Citronellal) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 150° (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309); man verseift das Acetat mit alkoh. Kalilauge und reinigt den Alkohol in Form des Natriumsalzes der Phthalestersäure (T., SCH.). Isopulegol entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Einw. von 5%iger Schwefelsäure auf d-Citronellal (B., LE.). Entsteht auch, wenn man (als Disulfitverbindung gereinigtes) d-Citronellal längere Zeit stehen läßt (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1024), und findet sich daher im käuflichen d-Citronellal (TIEMANN, *B.* **32**, 825). — Kp_{12}: 91°; $D^{17,5}$: 0,9154; n_D: 1,47292 (T., SCH., *B.* **29**, 913). Das Präparat von TIEMANN, SCHMIDT (*B.* **30**, 27) war schwach linksdrehend: α_D: $-2^0 40'$ (l = 100 mm), das Präparat von SEMMLER optisch inaktiv; die Drehung der übrigen Präparate wurde nicht bestimmt. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig oder mit Chromsäuregemisch ein Gemisch von aktivem (α-)Isopulegon und inaktivem (β)-Isopulegon (T., SCH., *B.* **29**, 914; HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3362; WALLACH, *A.* **365**, 251) und d-β-Methyl-adipinsäure (T., SCH., *B.* **30**, 25). Wird durch Natrium und Alkohol nicht zu Menthol reduziert (T., SCH., *B.* **30**, 27). Geht beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure sehr leicht in p-Menthandiol-(3.8) (?) vom Schmelzpunkt 75° über (WALLACH, *A.* **360**, 102; vgl. W., Terpene und Campher. 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 369). Riecht mentholartig (T., SCH., *B.* **29**, 914).

Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isopulegolchlorid beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2584). — Kp_{14}: 85—88°. D^{20}: 0,8972.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Isopulegol. — Kp_{10}: 104—105° (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309). Kp_{16}: 100—105°; D^{20}: 0,925; n_D: 1,459; optisch inaktiv (SEMMLER, *B.* **42**, 2016).

b) ***Isopulegol aus dem Oxim des Isopulegons*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2 - CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus 3-Amino-p-menthen-(8(9)), das durch Reduktion des linksdrehenden Oxims des α-Isopulegons entsteht, durch Umsetzung mit Natriumnitrit (WALLACH, *A.* **365**, 248). — Kp_{12}: 99—102°. — Liefert beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure p-Menthandiol-(3.8) (?) vom Schmelzpunkt 75°.

23. ***p-Menthenol-(7) von unbekannter Lage der Doppelbindung, „Tetrahydrocuminalkohol"*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$. Struktur des Kohlenstoffskeletts: $C\cdot C<\frac{C\cdot C}{C\cdot C}>C\cdot C<\frac{C}{C}$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocuminalkohol (aus Gingergrasöl) durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1905**, S. 35; *C.* **1905** I, 1470; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 472). — Riecht dem Dihydrocuminalkohol ähnlich. Kp: 216—218°; Kp_5: 79—80°. D^{15}: 0,9419 (SCH. & Co.; W., H.). Linksdrehend (SCH. & Co.).

24. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Durch Reduktion des Ketons $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 617), das durch Kondensation von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Aceton entsteht, in Äther oder Alkohol mit überschüssigem

---

[1]) Dieses Präparat könnte ein Gemenge von Isopulegol und Pulegol $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2 - CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>C:C(CH_3)_2$ gewesen sein (vgl. dazu SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1913**, S. 86; *C.* **1913** II, 1924; vgl. jedoch HARRIES, HIMMELMANN, *B.* **41**, 2191).

Natrium (WALLACH, *B.* **29**, 2957; *A.* **300**, 272). — Öl. Kp: 215°; Kp_{15}: 103—104°. D^{20}: 0,912. n_D^{20}: 1,4792. — Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Bd. V, S. 140, No. **26**). Riecht ähnlich wie Terpineol.

25. ***Cyclogeraniol*** $C_{10}H_{18}O$ ist ein Gemisch von ***1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexen-(3)*** [α-Cyclogeraniol] $H_2C<{CH=C(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$ und ***1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexen-(2)*** [β-Cyclogeraniol] $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}>C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus den Estern des Geraniols (Bd. I, S. 457) entstehen bei Einw. von konz. Phosphorsäure vorwiegend Ester des α-Cyclogeraniols, bei Einw. von konz. Schwefelsäure daneben in schwankender Menge auch Ester des β-Cyclogeraniols; man verseift die Ester mit verd. alkoh. Kalilauge (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138141; *C.* **1903 I**, 288). — Kp_{12}: 95—100° (korr.). D^{20}: 0,935—0,995. n_D: ca. 1,48. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Gemisch von α- und β-Cyclocitral. — Geht im Organismus in eine gepaarte Glykuronsäure über (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **4**, 251).

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2CH$. Kp_{20}: 102—108°. D^{15}: 0,967 (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138141; *C.* **1903 I**, 266).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Kp_{20}: 130—132°. D^{15}: 0,96. n_D: 1,48—1,47 (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138141; *C.* **1903 I**, 286).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{20}: 145—155° (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138141; *C.* **1903 I**, 268).

26. ***1-Methyl-3-[3¹-metho-propylol-(3¹)]-cyclopenten-(1 oder 5), Fencholenalkohol***, zur Unterscheidung von β-Fencholenalkohol zweckmäßig ***α-Fencholenalkohol*** zu nennen. $C_{10}H_{18}O = {H_2C-CH_2 \atop CH_3\cdot C=CH}>CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$ oder ${HC=CH_2 \atop CH_3\cdot C-CH_2}>CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. Konstitution nach WALLACH, Privat-Mitt. — *B.* Beim Erwärmen von salpetersaurem α-Fencholenamin mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (WALLACH, JENCKEL, *A.* **269**, 375). — Flüssigkeit von terpineolartigem Geruch. Kp_{17}: 96°; D^{20}: 0,8980; n_D^{20}: 1,4739 (W., J.). Kp_{20}: 94—96°; D: 0,922; n_D: 1,47321 (W., *A.* **300**, 310). — Beständig gegen Oxydationsmittel (W., J.; W.). Gibt beim Erwärmen mit Säuren kein Fenchenol $C_{10}H_{16}O$ (Unterschied von Isofencholenalkohol) (W., Privat-Mitt.).

27. ***1-Methyl-3-[dimethoäthylol-(3²)]-cyclopenten-(1 oder 5). Isofencholenalkohol*** $C_{10}H_{18}O = {H_2C\cdot CH_2 \atop CH_3\cdot C=CH}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder ${HC=CH_2 \atop CH_3\cdot C-CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Konstitution nach WALLACH, Privat-Mitt. — *B.* Aus α-Fencholensäureamid (Syst. No. 894) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol, neben α-Fencholensäure und α-Fencholenamin (WALLACH, *A.* **284**, 337; **300**, 309). — Flüssigkeit von terpineolartigem Geruch. Kp: 218°; D^{20}: 0,927; n_D: 1,476 (W., *A.* **284**, 338). — Wird von Kaliumpermanganat schon in der Kälte angegriffen, ist aber gegen Chromsäure beständig (W., *A.* **284**, 338). Wandelt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$ („Fenchenol") (Syst. No. 2363) um (W., *A.* **284**, 338; **300**, 309; vgl. SEMMLER, *B.* **39**, 2854). Gibt in Eisessig mit konz. Schwefelsäure eine intensivrote Färbung (W., *A.* **284**, 338).

28. ***1-Methyl-1-methylol-3-isopropyliden-cyclopentan, β-Fencholenalkohol*** $C_{10}H_{18}O = {(CH_3)_2C:C-CH_2 \atop H_2C-CH_2}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Fencholensäure-methylester durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **39**, 3961). — Kp_{10}: 106° bis 108°. D^{22}: 0,9272. n_D^{22}: 1,48033.

29. ***1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3¹)]-cyclopenten-(2)*** $C_{10}H_{18}O = {H_2C-CH_2 \atop (CH_3)_2C-C(CH_3)}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopenten-(2) mit Natrium in wäßrig-ätherischer Lösung (BLANC, *C. r.* **124**, 625; *A. ch.* [7] **18**, 248). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 205°. D_{15}: 0,9650. Unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{760}: 218° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 250).

30. ***1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3²)]-cyclopenten-(2), β-Campholenalkohol. β-Campholenol*** $C_{10}H_{18}O$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ (CH_3)_2C\text{—}C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von β-Campholensäureäthylester mit Natrium und Alkohol (BÉHAL, *C. r.* **138**, 280; *Bl.* [3] **31**, 179). — Schwach nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{700}: 215—216°. D^0: 0,9231; D^{20}: 0,9096. n_D^{20}: 1,47101. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Campholenyloxyd $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 2363).

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2CH$. *B.* Aus β-Campholenalkohol und Ameisenessigsäureanhydrid (B., *C. r.* **138**, 280; *Bl.* [3] **31**, 180). — Kp: 215—216°. D^0: 0,9800; D^{20}: 0,9718. n_D^{20}: 1,45742.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_3$. Kp: 228—229°; D^0: 0,9518; D^{22}: 0,9355; n_D^{22}: 1,45562 (BÉHAL, *C. r.* **138**, 280; *Bl.* [3] **31**, 181).

Butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 252—254°; D^0: 0,9660; D^{20}: 0,9581 (BÉHAL, *C. r.* **138**, 280; *Bl.* [3] **31**, 181).

31. ***1.1.2.2.4-Pentamethyl-cyclopenten-(3)-ol-(3)*** $C_{10}H_{18}O$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\text{—}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.1.2.2.4-Pentamethyl-cyclopentanon-(3), Syst. No. 613.

32. ***Pinolol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Pinolon (Syst. No. 617) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **281**, 157; W., STIEHL, SIEVERTS, *A.* **308**, 276). — Nach Linalool und Terpineol riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 108°; D^{20}: 0,913; n_D^{20}: 1,47292 (W., ST., SI.).

33. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Neben Kohlenwasserstoffen durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Thujylchlorid oder Thujylbromid [erhalten aus Thujylalkohol (s. d.) und Halogenwasserstoffen oder PCl_5] (KONDAKOW, *Ch. Z.* **26**, 722; K., SKWORZOW, *Ж.* **42**, 500; *C.* **1910** II, 467). — Kp: 205—208°; D_4^{17}: 0,8947; n_D: 1,46128; $[\alpha]_D$: +23,22° (K., S.). — Gibt mit konz. Salzsäure himbeerrote und grüne Färbungen und kein festes Dichlorid (K., S.). Spaltet in Berührung mit Phenylisocyanat Wasser ab (K., S.).

34. ***Bicyclo-[0.4.4]-decanol-(2), 1-Oxy-naphthalin-dekahydrid, Dekahydro-α-naphthol*** $C_{10}H_{18}O$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH \quad CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}$.

a) ***Präparat von Leroux, α-Naphthanol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Man hydriert α-Naphthol über Nickel bei 170° zum Teil und unterwirft das flüssige Reaktionsprodukt der weiteren Hydrierung bei 135°; Ausbeute gering (LEROUX, *C. r.* **141**, 953; *A. ch.* [8] **21**, 484). — Farblose Nadeln (aus Petroläther oder Aceton). F: 62°. Kp_{14}: 109°; Kp: gegen 240°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Wird durch CrO_3 zu α-Naphthanon oxydiert. Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, wasserfreier Oxalsäure oder geschmolzenem Kaliumdisulfit in Oktahydronaphthalin A (Bd. V, S. 142) über. Liefert eine gelatinöse Natriumverbindung.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Dekahydro-α-naphthol mit Essigsäureanhydrid (LEROUX, *C. r.* **141**, 953; *A. ch.* [8] **21**, 486). — Farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{18}: 127°.

b) ***Präparat von Ipatjew*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthol in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 auf 230° (IPATJEW, *B.* **40**, 1288; *C.* **1907** II, 2036). — Krystalle. F: 57—59°. Kp: 245—250°.

35. ***Bicyclo-[0.4.4]-decanol-(3), 2-Oxy-naphthalin-dekahydrid, Dekahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{18}O$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH) \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$.

a) ***Präparat von Leroux, β-Naphthanol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Man hydriert β-Naphthol über Nickel bei 170° zum Teil und unterwirft das flüssige Reaktionsprodukt der weiteren Hydrierung bei 150° (LEROUX, *C. r.* **140**, 590; *A. ch.* [8] **21**, 484, 488). — Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F: 75°. Kp_{14}: 112°; Kp: 238°. Flüch-

tig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wsser, leicht in Äther, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalilaugen. — Wird durch CrO_3 zu β-Naphthanon oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, wasserfreier Oxalsäure, Zinkchlorid oder Kaliumdisulfat Oktahydronaphthalin B (Bd. V, S. 142).

Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Dekahydro-β-naphthols und Äthyljodid in Toluol (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 492). — Flüssigkeit von angenehmem, neroliartigem Geruch. Kp_{12}: 100—102°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus Oktahydronaphthalin B und wasserfreier Ameisensäure im geschlossenen Rohr bei 175° (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 475). Aus Dekahydro-β-naphthol und Ameisensäure (L., *A. ch.* [8] **21**, 489). — Flüssigkeit von angenehmem, an Geraniol erinnerndem Geruch. Kp_{20}: 126°; siedet oberhalb 245° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dekahydro-β-naphthol und Essigsäureanhydrid bei 130° (LEROUX, *C. r.* **140**, 591; *A. ch.* [8] **21**, 490). — Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{12}: 120°; Kp: 250°.

4-Jod-bicyclo-[0.4.4]-decanol-(3), 3-Jod-2-oxy-naphthalin-dekahydrid, 3-Joddekahydronaphthol-(2), β-Naphthandiol-jodhydrin $C_{10}H_{17}OI$ =

$H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH$
$H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHI$

. *B.* Durch Behandlung von Oktahydronaphthalin B (Bd. V, S. 142) in feuchtem Äther mit Jod und Quecksilberoxyd (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 498). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit Kaliumhydroxyd in Alkohol oder Äther bei Zimmertemperatur 2.3-Oxidonaphthalindekahydrid (β-Naphthanen-oxyd) (Syst. No. 2364), das in der Wärme bei Gegenwart von Wasser, Alkalien oder Säuren in Nsphthandiol vom Schmelzpunkt 160° übergeht.

b) ***Präparat von Ipatjew*** $C_{10}H_{18}O$[1]. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthol in komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart von Ni_2O_3 auf 230° (IPATJEW, *B.* **40**, 1288; *C.* **1907** II, 2036). — Krystallinische Masse. F: 99—100°. Kp: 242—244°.

36. *4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(2). Dihydroumbellulol*

$C_{10}H_{18}O$ = $H_2C—CH(OH)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot HC—CH—CH_2$. *B.* Durch Reduktion von Umbellulon mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **40**, 5019; **41**, 3992). — Kp_{10}: 88—92°; D^{20}: 0,927; n_D: 1,4696; α_D: —27° 45′ (l = 100 mm) (S., *B.* **41**, 3992). — Gibt mit Chromsäure und Eisessig β-Dihydroumbellulon (Syst. No. 618) (S., *B.* **40**. 5019; **41**, 3992).

37. *4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Thujylalkohol. Tanacetylalkohol*

$C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC—CH_2—C\cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot HC—CH—CH_2$. Die Strukturformel des Thujylalkohols läßt die Existenz von 8 aktiven und 4 racemischen Modifikationen voraussehen. Da die in der Literatur beschriebenen Alkohole ohne Ausnahme Gemische von Stereoisomeren darstellen dürften, sind sämtliche darauf bezüglichen Angaben in einem Artikel vereinigt worden[2].

V. Findet sich frei und verestert im Wermutöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1897**, S. 52). Über das Verhältnis von Thujon (Syst. No. 618) zu Thujylalkohol in verschiedenen Vegetationsstadien und in Pflanzen verschiedener Herkunft vgl.: CHARABOT, *C. r.* **130**, 923; *Bl.* [3] **23**, 474; *A. ch.* [7] **21**, 259; ROURE-BERTRAND FILS, Bericht vom April **1906**, S. 36. Thujylalkohol scheint neben β-Thujon im „Scheiböl" (botanische Herkunft unbekannt) vorzukommen (JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **31**, 480). — *B.* Beim Eintragen von 18 Tln. Natrium in eine Lösung von 24 Tln. β-Thujon in 100 Tln. Alkohol (SEMMLER, *B.* **25**, 3344). Durch Reduktion des α-Thujons mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **272**, 109). Durch Reduktion von Sabinol (aus Sadebaumöl) mit Natrium und Amylalkohol (SE., *B.* **33**, 1461). — Dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Konstanten des Präparats aus β-Thujon: Kp_{13}: 92,5°; D^{20}:

---

[1]) Die Verbindung von IPATJEW ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MASCARELLI, RECUSANI (*G.* **42** II, 35) als Gemisch der bei 75° schmelzenden, von LEROUX erhaltenen Verbindung mit einem bei 103° schmelzenden Stereoisomeren erkannt worden.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I 1910] sind verschiedene der möglichen Stereoisomeren isoliert worden (vgl. namentlich: TSCHUGAJEW, FOMIN, *B.* **45**, 1293; PAOLINI, LOMONACO, *R. A. L.* [5] **23** II, 123).

0,9249; n_D: 1,4635 (SE., *B.* **25**, 3345). D_4^{20}: 0,9210; n_D^{20}: 1,46350; $[\alpha]_D$: +69,49° (Drehung des verwendeten β-Thujons $[\alpha]_D$: +79,26°) (TSCHUGAJEW, *B.* **33**, 3120). Kp_{12}: 98,5—101°; D_4^{20}: 0,9220; n_D: 1,46405; $[\alpha]_D$: +61° 5′ (KONDAKOW, SKWORZOW, *J. pr.* [2] **67**, 574). Konstanten des Präparats aus α-Thujon: Kp: 210—212°; D^{20}: 0,9265 (W., *A.* **272**, 109). Konstanten des Präparats aus Sabinol: Kp: ca. 208°; D: 0,920; n_D: 1,464 (SE., *B.* **33**, 1461). Konstante eines Präparats aus Wermutöl. α: +53° (CHARABOT, *Bl.* [3] **23**, 480; *A. ch.* [7] **21**, 267). — Thujylalkohol gibt bei Einw. von PCl_5 ein unter 10 mm hauptsächlich bei 72—82° siedendes Gemenge von Thujylchloriden, das durch Abspaltung von HCl in ein Gemisch von Thujenen $C_{10}H_{16}$ verwandelt werden kann (KONDAKOW, *Ch. Z.* **26**, 720; *J. pr.* [2] **69**, 176; vgl. auch SEMMLER, *B.* **25**, 3345). Thujylalkohol ist gegen kalte verd. Schwefelsäure vollkommen beständig (WALLACH, *A.* **360**, 93); durch siedende verd. Schwefelsäure wird er rasch verändert (W., *A.* **286**, 109). Esterifizierung durch Essigsäure und Valeriansäure in Gegenwart von Schwefelsäure: CHARABOT, HÉBERT, *Bl.* [3] **25**, 892.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. D_4^{20}: 0,8771. n_D: 1,44541 (TSCHUGAJEW, *B.* **33**, 3122).

Thujylxanthogensäuremethylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf thujylxanthogensaures Natrium (erhältlich aus der Natriumverbindung des Thujylalkohols und Schwefelkohlenstoff) (TSCHUGAJEW, Untersuchungen auf dem Gebiet der Terpene und Campher [Moskau 1903], S. 146). — D_4^{20}: 1,0569; n_D^{20}: 1,53572; $[\alpha]_D$: +63,87°. — Ist wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Stereoisomeren, die sich bei der trocknen Destillation verschieden verhalten; der leichter zersetzliche Anteil liefert hierbei α-Thujen, der schwerer zersetzliche β-Thujen (TSCHUGAJEW, Untersuchungen, S. 146; *B.* **33**, 3120; **34**, 2279; **37**, 1482; vgl. auch KONDAKOW, SKWORZOW, *J. pr.* [2] **67**, 574).

38. ***4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Methylsabinaketol, Sabinenhydrat*** $C_{10}H_{18}O$ =

```
H2C - - CH2—C·CH(CH3)2
        /   |
CH3·C(OH)·CH—CH2
```

. *B.* Aus linksdrehendem Sabinaketon und Methylmagnesiumjodid (WALLACH, *A.* **357**, 64). — Krystalle von terpineolartigem Geruch. F: 38—39°; siedet bei 195—201° unter geringer Wasserabspaltung; leicht flüchtig (W., *A.* **357**, 65). $[\alpha]_D^{15}$: +53,67° (in Äther; p = 19,17) (W., *A.* **362**, 279). — Ganz beständig gegen $KMnO_4$ (W., *A.* **357**, 65). Wird durch Eisessig-Bromwasserstoff sehr leicht in Terpinenbishydrobromid übergeführt (W., *A.* **357**, 65). Wird beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure primär in d-Terpinenol-(4), alsdann in Terpinen-Terpin umgewandelt (W., *A.* **360**, 94; **362**, 279).

39. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Pinenhydrat, Methylnopinol, Homonopinol*** $C_{10}H_{18}O$ =

```
H2C—C(CH3)(OH)·CH
 |              |
 |     CH2      |
 |              |
H2C—CH — — — C(CH3)2
```

. *B.* Aus d-Nopinon und Methylmagnesiumjodid (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 239). — Verfilzte Nadeln (aus verd. Methylalkohol) mit campherähnlichem Geruche. F: 58—59°; Kp: 204—205°; $[\alpha]_D^{15}$: —4,99° (in Äther; p = 17,85); sehr leicht flüchtig (W., B., *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 240). — Ganz beständig gegen $KMnO_4$ (W., B.). Pinenhydrat geht bei 1-stdg. Schütteln mit 5%-iger Schwefelsäure in stark linksdrehendes α-Terpineol über (W., *A.* **360**, 88), das bei längerer Einw. der Säure in cis-Terpinhydrat verwandelt wird (W., B.). Beim Schütteln von Pinenhydrat mit kalter wäßr. Oxalsäurelösung und kalter Ameisensäurelösung erhält man cis-Terpinhydrat (W., B.). Beim Erwärmen von Pinenhydrat mit etwa der doppelten Menge 85%iger Ameisensäure entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, unter denen sich Terpinen und Terpinolen befinden (W., B.). Eine unter Abkühlung mit HCl gesättigte Lösung von Pinenhydrat in Eisessig liefert nach mehrtägigem Stehen Dipentenbishydrochlorid (W., B.). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Pinenhydrat entsteht Homonopinylchlorid (Bd. V, S. 93) (W., B.).

40. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(3). Pinocampheol*** $C_{10}H_{18}O$ =

```
HO·HC—CH(CH3)—CH
 |           /  |
 |     CH2      |
 |              |
H2C- -CH- —  C(CH3)2
```

.

a) ***Linksdrehendes Pinocampheol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Aus dem linksdrehenden Pinocamphon des Ysopöles durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SCHIMMEL & Co., *C.* **1908** I, 1840; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). — Verfilzte Nadeln von campher- und terpineolartigem Geruch. F: 67—68°; Kp_{760}: 217—218° (SCH. & Co.; G., K.). An einem überschmolzenen Präparat wurden bestimmt D^{15}: 0,9678; n_D^{15}: 1,48420; n_D^{20}: 1,48335; α_D: —44° 38′ (l = 100 mm) (G., K.). $[\alpha]_D^{17}$: —55,33° (in Alkohol; p = 15,22) (G., K.).

Pinocamphylxanthogensäuremethylester aus linksdrehendem Pinocampheol $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des linksdrehenden Pinocampheols in Toluol-Äther durch Einw. von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid (GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2159). — Farblose Krystalle. F: 36—37°. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° neben etwas schwach optisch-aktivem Pinen hauptsächlich ein bicyclisches Terpen von noch unbekannter Natur.

h) ***Inaktives Pinocampheol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Durch Reduktion von inaktivem Pinocamphon mit Natrium und feuchtem Äther (WALLACH, SMYTHE, *C.* **1896** I, 574; *A.* **300**, 288). Aus inaktivem Dihydropinylamin-hydrochlorid durch Erwärmen mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (TILDEN, SHEPHEARD, *Soc.* **69**, 1563). — Dicke Flüssigkeit, im Geruch gleichzeitig an Terpineol und Terpentinöl erinnernd. Kp: 218—219° (W., SM.); Kp_{15}: 103° (T., SH.). D: 0,9655 (W., S.). n_D^{20}: 1,48612 (W., S.). — Beim Erhitzen mit Zinkchlorid entstehen p-Cymol und andere Produkte (W., S.).

Pinocamphylxanthogensäuremethylester aus inaktivem Pinocampheol $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Pinocampheol durch folgeweise Einw. von Kalium, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid (TSCHUGAJEW, JESCHE, Ж. **39**, 1330; *C.* **1906** I, 1179). — Rhombisch bipyramidal (WERNADSKI, SSURGUNOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, S. VI). F: 60,5—61°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Erhitzen auf 170—190° in inakt. Pinen, Methylmercaptan und COS.

41. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Fenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ =

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot OH$
$\quad | \quad CH_2$
$H_2C\cdot CH - C(CH_3)_2$

Existiert in zwei enantiostereoisomeren Formen und der zugehörigen dl-Form. Die sterische Konfiguration der >CH·OH-Gruppe dürfte der im Borneol (S. 73) („exo"-Stellung der Hydroxylgruppe) entsprechen (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. III [Berlin 1906], S. 545).

a) ***Linksdrehende Form, Dl-Fenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ =

$H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$
$\quad CH_2 \quad |$
$H_2C—CH - C(CH_3)_2$

(Sterische Konfiguration des Kohlenstoff-Skeletts dem d-Fenchon entsprechend; zur Bezeichnung vgl. WALLACH, *A.* **302**, 374). — *B.* und *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 30 g d-Fenchon in 135—140 g Alkohol nach und nach 18 g Natrium und erwärmt schließlich auf dem Wasserbad (WALLACH, *A.* **263**, 143). Aus 200 g d-Fenchon mit 1200 g Amylalkohol und 120 g Natrium auf dem Wasserbad (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 276). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf d-Fenchon (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Ж. **36**, 448; *C.* **1906** II, 312). — Zur Reindarstellung von Fenchylalkohol aus Rohfenchon stellt man aus dem mit Wasserdampf destillierten Reduktionsprodukt durch Erhitzen mit etwa dem gleichen Gewicht Phthalsäureanhydrid auf 150—180° die Phthalestersäure dar, reinigt diese (in Form des Natriumsalzes) und verseift sie dann in alkoh. Lösung (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 294). — Harte weiße Krystalle von durchdringendem, unangenehmem Schimmelgeruch, der entfernt auch an Borneol erinnert. F: 44—45° (BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 545 Anm.), 45° (WALL., *A.* **284**, 331; GARD., COCK.; BERT., HE.), 47° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **75**, 536). Kp: 197—200° (GARD., COCK.), 201° (WALL., *A.* **263**, 145), 201—202° (BERT., HE.); Kp_{764}: 201—201,5° (KOND., LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **62**, 3); Kp_{11}: 91—92° (BERT., HE.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (WALL., *A.* **263**, 145). D^{50}: 0,933 (WALL., *A.* **263**, 145). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Essigester (WALL., *A.* **263**, 145). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 545. $[\alpha]_D^{18}$: —10,35° (in Alkohol, p = 12,91) (WALL., *A.* **263**, 145); $[\alpha]_D^{15}$: —10,9° (in Alkohol; p = 10) (BERT., HE.); $[\alpha]_D^{20}$: —13,9° (in Alkohol: p = 3,16) (KOND., LU., *J. pr.* [2] **62**, 3); $[\alpha]_D$: —13,37° (in Alkohol) (GARD., COCK.); $[\alpha]_D$: —12,70° (in Alkohol?) (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2701). — Dl-Fenchylalkohol wird durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure zu d-Fenchon oxydiert (WALL., *A.* **263**, 146). Bei der Oxydation mit Dichromat und H_2SO_4 entstehen d-Fenchon (BERT., HE.; BLUM., Z., *B.* **42**, 2701) und etwas rechtsdrehendes Oxydihydrofencholensäurelacton $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 77—78° (Syst. No. 2460) (BLUM., Z.). Durch 15-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor auf 210—215° im Druckrohr wird ein Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ („Tetrahydrofenchen"; Kp: 160—165°; D^{22}: 0,7945; n_D: 1,4370) erhalten (WALL., *A.* **284**, 326). Behandelt man Dl-Fenchylalkohol in Ligroinlösung unter guter Kühlung mit PCl_5, entfernt das entstandene Phosphoroxychlorid durch Waschen mit kaltem Wasser und destilliert den getrockneten Rückstand im Vakuum, so erhält man ein stark linksdrehendes Fenchylchlorid, das beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad im wesentlichen Dl-Fenchen liefert; entfernt man bei sonst gleicher Arbeitsweise das Phosphoroxychlorid nicht durch Waschen mit Wasser, sondern durch Destillation im Vakuum und treibt das zurückbleibende Fenchylchlorid mit Dampf über, so erhält man ein schwach drehendes Chlorid bezw. Fenchen; läßt man PCl_5 ohne Kühlung auf den Fenchylalkohol einwirken,

erwärmt das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbad und destilliert dann mit Dampf, so erhält man ein rechtsdrehendes Fenchylchlorid und daraus mit Anilin im wesentlichen Dd-Fenchen (WALL., NEUMANN, *A.* **315**, 281; vgl. WALL., *A.* **263**, 148; **302**, 375). Zur Überführung von Dl-Fenchylalkohol in Fenchylchloride vgl. auch KONDAKOW, *J. pr.* [2] **79**, 272. Überführung von Dl-Fenchylalkohol in Produkte der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{18}Br_2$: KOND., *J. pr.* [2] **79**, 274, 278. Durch Dehydratation des Dl-Fenchylalkohols mittels P_2O_5 oder $KHSO_4$ entsteht in wenig glatter Reaktion ein Fenchengemisch (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 298; vgl. WALL., *A.* **263**, 149 Anm.).

Ameisensäure-Dl-fenchylester, [Dl-Fenchyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus Dl-Fenchylalkohol und Ameisensäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure; nicht völlig rein erhalten (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 296). — Flüssig. Kp_{40}: 115°; Kp_{13}: 84° bis 85°. D^{15}: 0,988. α_D: —73° 14′ (l = 10 cm).

Essigsäure-Dl-fenchylester, [Dl-Fenchyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Dl-Fenchylalkohol mit Essigsäureanhydrid (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 297). — Flüssig. Kp_{10}: 88° (B., H.); Kp_{12}: 91—91,5° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **75**, 537). D^{15}: 0,9748 (B., H.); D^{20}: 0,972; n_D: 1,4565 (K., SCH.). $[\alpha]_D$: — 58,08° (B., H.), — 63° 24′ (K., SCH.). — Liefert mit HCl-Essigsäure bei 125° hauptsächlich ein gegen alkoh. Kali beständiges inaktives Chlorid, daneben wenig unbeständiges Chlorid (K., SCH.).

Monothiokohlensäure-O-[Dl-fenchylester]-amid, „[Dl-Fenchyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man läßt [Dl-Fenchyl]-xanthogensäuremethylester (gewonnen aus Dl-Fenchylalkohol durch folgeweise Einw. von Natrium, CS_2 und Methyljodid) mehrere Tage mit ca. 10%igem alkoh. Ammoniak in geschlossenem Gefäß stehen (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2479). — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 129—130°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —78,51° (in Benzol; c = 10,402).

b) ***Rechtsdrehende Form, Ld-Fenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad\quad CH_2 \\ H_2C-CH-\cdots C(CH_3)_2 \end{array}$$

Sterische Konfiguration des Kohlenstoff-Skeletts dem l-Fenchon entsprechend. — *B.* Durch Reduktion von l-Fenchon mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **272**, 104). Ester des Ld-Fenchylalkohols entstehen neben anderen Produkten aus linksdrehendem Terpentinöl: durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111; vgl. *C. r.* **105**, 1177); durch mehrmonatiges Stehen mit überschüssigem Eisessig (BOU., LA., *A. ch.* [6] **9**, 518; vgl. *C. r.* **126**, 755) oder durch mehrtägiges Erhitzen mit 2 Tln. Eisessig auf 100° (BOU., LA., *A. ch.* [6] **16**, 240); durch 50-stdg. Erhitzen mit 1 Tl. Benzoesäure auf 150° (BOU., LA., *C. r.* **113**, 551); durch Schütteln mit einer Mischung von Eisessig mit konz. wäßr. Benzolsulfonsäurelösung und Essigsäureanhydrid (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **5**, 512; vgl. *C. r.* **145**, 1425; *Bl.* [4] **3**, 139). Bei der letzteren Reaktion entsteht der Ld-Fenchylalkohol (als Acetat) in erster Linie aus vorhandenem β-Pinen (BARB., GR., *Bl.* [4] **5**, 524; vgl. auch bei β-Pinen, Bd. V, S. 155). — Tafeln (aus Petroläther). F: 40—41° (WALL.), 42° (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756). Kp: 200° (WALL.); Kp_{760}: 201° (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756). D^{40}: 0,935 (flüssig) (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756). $[\alpha]_D$: + 10° 20′ (in 10%iger alkoh. Lösung) (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756); $[\alpha]_D^{18}$: + 10,36° (in Alkohol; p = 9,902) (WALL.). Sehr leicht löslich in Petroläther, noch leichter in Alkohol, Äther und CS_2 (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756). — Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht l-Fenchon (BOU., LA., *C. r.* **126**, 756).

Essigsäure-Ld-fenchylester, [Ld-Fenchyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Ld-Fenchylalkohol und Essigsäureanhydrid (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **126**, 756). Vgl. auch die Bildungsweisen bei Ld-Fenchylalkohol. — Flüssig. Kp_5: 125—127°. D^0: 0,9817. $[\alpha]_D$: + 56° 39′.

Schwefelsäure-mono-Ld-fenchylester, [Ld-Fenchyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man linksdrehendes Terpentinöl mit $^1/_{10}$ Gewichtsteil konz. Schwefelsäure behandelt und das gesamte Reaktionsgemisch im geschlossenen Gefäß mit überschüssigem alkoh. Kali auf 150° erhitzt (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111). — $KC_{10}H_{17}O_4S$. Nadeln. $[\alpha]_D$: + 10° (in 10%iger Lösung in 50%igem Alkohol). Beständig gegen wäßr. Alkali; zersetzt sich beim Erhitzen in saurer Lösung unter Bildung von Ld-Fenchylalkohol und Schwefelsäure.

c) ***Inaktive Form, inaktiver Fenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad\quad CH_2 \\ H_2C-CH-\cdots C(CH_3)_2 \end{array}$$

B. Aus Dl + Ld-Fenchylalkohol (WALLACH, *A.* **272**, 107). — F: 33—35°.

d) Derivat eines ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad\quad CH_2 \\ H_2C-CH \quad\quad C(CH_3)_2 \end{array}$$

, von welchem es unbestimmt ist, ob es sterisch dem Fenchylalkohol oder einem Stereoisomeren entspricht.

1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanthiol-(2), Thiofenchylalkohol $C_{10}H_{18}S$ = $H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot SH$ / CH_2 / $H_2C\cdot CH$——$C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Destillieren des öligen Produktes, welches beim Erhitzen von Fenchon mit Ammoniumsulfhydrat und Alkohol auf 100—150° entsteht (RIMINI, *G.* **39** II, 203). Aus Thiofenchon (Syst. No. 618) in Äther mit Aluminiumamalgam (R.). — Öl. Kp_{732}: 206°. — $Hg(C_{10}H_{17}S)_2$. Aus Thiofenchylalkohol und Mercuriacetat in Alkohol. Nadeln. F: 149°.

42. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6), Isofenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC\cdot C(CH_3)\cdot CH_2$ / CH_2 / $H_2C\cdot CH$——$C(CH_3)_2$.

a) ***Linksdrehender Isofenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC—C(CH_3)—CH_2$ / CH_2 / $H_2C—CH$——$C(CH_3)_2$. Sterische Konfiguration des Kohlenstoff-Skeletts dem d-Fenchon entsprechend. — *B.* Aus dem durch Erwärmen von Dd-Fenchen mit alkoh. Schwefelsäure erhältlichen Äthyl-isofenchyl-äther (s. u.) durch Einw. von Natrium und Zerlegung des entstandenen Alkoholats mit Wasser (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 282). Das Acetat entsteht durch 2—3-stdg. Erwärmen von 50 g hauptsächlich aus Dl-Fenchen bestehendem Fenchen (vgl. WALL., N., *A.* **315**, 280) mit 125 g Eisessig und 5 g 50%iger Schwefelsäure auf 50—60°; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 300; vgl. WALL., VIRCK, *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 191). Ferner werden Ester des Isofenchylalkohols neben anderen Produkten erhalten, wenn man aus Dl-Fenchylalkohol über Fenchylhaloide dargestellte Fenchengemische mit Ameisensäure, Essigsäure usw. unter Zusatz von Zinkchlorid behandelt (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **65**, 227; vgl. *J. pr.* [2] **75**, 540). — *Darst.* Man erwärmt 30 g Dl-Fenchen mit 75 g Eisessig und 15 g 50%iger Schwefelsäure mindestens 12 Stdn. auf 50—60°, destilliert mit Dampf, verseift das nach Neutralisation des Destillats abgetrennte Acetat durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und destilliert wieder mit Dampf (WALL., VIRCK, *A.* **362**, 191). — Nädelchen (sublimiert). Der Geruch erinnert schwach an Borneol, ist aber von dem des Fenchylalkohols völlig verschieden. F: 61,5—62° (B., H.). Kp_{13}: 97—98° (B., H.); Kp: 201—202° (WALL., V., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 192). D^{15}: 0,9613 (flüssig, unterkühlt) (B., H.). n_D^{15}: 1,48005 (B., H.). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (B., H.). $[\alpha]_D^{15}$: —25,73° (in Alkohol; p = 10) (B., H.). — Oxydation mit Chromsäuregemisch führt zu linksdrehendem Isofenchon (B., H.; WALL., V.). Durch Erwärmen mit Zinkchlorid in Benzol entsteht neben anderen Produkten Dd-Fenchen (B., H.; WALL., V.).

Äthyl-isofenchyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Dd-Fenchen beim Erwärmen mit 40 g Alkohol und 7 ccm verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 282). — Kp: 200—201°. — Gibt mit Natrium ein Alkoholat, das bei der Zerlegung mit Wasser Isofenchylalkohol liefert.

b) ***Rechtsdrehender Isofenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC—C(CH_3)—CH_2$ / CH_2 / $H_2C—CH$——$C(CH_3)_2$. Sterische Konfiguration des Kohlenstoff-Skeletts dem l-Fenchon entsprechend. — *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Nopinolessigsäure (Syst. No. 1054) mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WALLACH, *A.* **363**, 8). Das Acetat entsteht aus Ld- oder Ll-Fenchen mit Eisessig-Schwefelsäure (WALL., *A.* **357**, 56; **363**, 5; *C.* **1908** I, 2167). — Campherartig riechende Krystalle. F: 62—63° (WALL., *A.* **357**, 56). Kp: 202—204° (WALL., *A.* **357**, 56). — Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht rechtsdrehendes Isofenchon (WALL., *A.* **357**, 56; **363**, 4).

c) ***Inaktiver Isofenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC—C(CH_3)—CH_2$ / CH_2 / $H_2C—CH$——$C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von Roh-Pinolen (vgl. bei β-Pinolen, Bd. V, S. 165) mit Eisessig-Schwefelsäure und Verseifen des dabei entstandenen Acetats (ASCHAN, *B.* **40**, 2752; *A.* **387**, 3). — Krystalle von scharfem, an Menthol und Fuselöl erinnerndem Geruch. Kp: 203—204°. — Oxydation zum Keton $C_{10}H_{16}O$: A., *B.* **40**, 2752.

43. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Camphanol-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH$——CH_2.

Entsprechend den zwei sterisch möglichen Stellungen der Hydroxylgruppe in obiger Strukturformel — außerhalb des durch die beiden Fünfringe gebildeten Winkels („exo“-

Stellung) oder innerhalb dieses Winkels („endo"-Stellung) — existieren zwei diastereoisomere Camphanole-(2), deren jedes wieder in einer d-, einer l- und einer dl-Form auftritt. Zur Konstitution der Camphanole-(2) vgl.: BREDT, WÜLLNER-Festschrift [Leipzig 1905], S. 119; HESSE, *B.* **39**, 1131.

a) ***exo-Camphanol-(2), Borneol*** (veraltete Bezeichnungen: stabiles Campbol, α-Camphol) $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH\cdot CH_2$. Konfigurativ (bezüglich Stellung des hydroxylierten C-Atoms im Kohlenstoff-Skelett) entspricht rechtsdrehendes (d-)Borneol dem d-Campher, linksdrehendes (l-)Borneol dem l-Campher.

Vorkommen von Borneolen.

Vorkommen von d-Borneol: In Markhöhlungen alter Stämme von Dryobalanops camphora (Borneo, nördliches Sumatra). Wird durch mechanisches Auslesen des zerspalteten Stammes gewonnen (PELOUZE, *C. r.* **11**, 365; *A.* **40**, 326). In Siam-Cardamomenöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1897**, S. 9). Im ätherischen Muskatnußöl (POWER, SALWAY, *Soc.* **91**, 2050). Im Spiköl (BRUYLANTS, *C.* **1878**, 616; BOUCHARDAT, *C. r.* **117**, 55). Frei und als Acetat im Lavendelöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1903**, S. 42; *C.* **1903** I, 1086; vgl. CHARABOT, *Bl.* [3] **17**, 380). Als Acetat in deutschem und schwedischem Kiefernadelöl (Pinus silvestris) (?) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 301); im Schwarzkiefernadelöl (Pinus Laricio) (?) (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1906**, 32).

Vorkommen von l-Borneol. l-Borneol ist der Hauptbestandteil des Ngai-Camphers (Blumea balsamifera) (PLOWMAN, *J.* **1874**, 537; FLÜCKIGER, *J.* **1874**, 538; SCHIMMEL & Co., Ber. April **1895**, 74); auch das ätherische Öl aus den Blättern von Blumea balsamifera besteht zum größten Teil aus l-Borneol (BACON, *C.* **1908** II, 1450). l-Borneol findet sich in Mutterkrautöl (Matricaria Parthenium) (SCH. & Co., Ber. Okt. **1894**, 71). In Citronellöl (SCH. & Co., Ber. April **1884**, 15). Im canadischen Schlangenwurzelöl (POWER, LEES, *Soc.* **81**, 63). Im Fuselöl des Branntweins, welcher durch Gärung des in der Krappwurzel enthaltenen Zuckers bereitet wurde (JEANJEAN, *C. r.* **42**, 857; *A.* **101**, 95). Im ätherischen Öle der Baldrianwurzel (GERHARDT, *A.* **45**, 34; HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 396), an Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure gebunden (BRUYLANTS, *B.* **11**, 455). Zum Teil verestert im Aleppokiefernadelöl (Pinus halepensis) (BELLONI, *C.* **1906** I, 1552). Frei oder verestert im Thujaöl (WALLACH, *A.* **353**, 216). Frei und verestert im Korianderöl (WALBAUM, MÜLLER, *C.* **1908** II, 2160; SCH. & Co., Ber. Okt. **1909**, 33). Als Acetat und Isovalerianat in Kessoöl (BERTRAM, GILDEMEISTER, *Ar.* **228**, 486). l-Bornylacetat findet sich in Edeltannennadelöl (Abies pectinata) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 292); in Edeltannenzapfenöl (?) (SCH. & Co., Ber. April **1909**, 48); in Fichtennadelöl (Picea vulgaris) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 295); in Latschenkieferöl (Pinus Pumilio) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 298); in sibirischem Fichtennadelöl (Abies sibirica) (HIRSCHSOHN, *C.* **1892** II, 793; SCHINDELMEISER, Ж. **34**, 958; *C.* **1903** I, 515; GOLUBEW, Ж. **36**, 1101; *C.* **1905** I, 95); in canadischem Tannenöl (Spruce-oil von Abies canadensis (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 294); in Schwarzfichtennadelöl (Picea nigra) (KREMERS, zit. nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 136); in Balsamtannennadelöl (Abies balsamea) (HUNKEL, zit. nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 136); im Douglasfichtennadelöl (Pseudotsuga taxifolia) (BRANDEL, SWEET, *C.* **1909** I, 292); im syrischen Salbeiöl (Salvia triloba) (SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, 81).

Borneol von unbestimmtem oder wenig ausgeprägtem optischem Verhalten findet sich: Im Öl von Thuja plicata (verestert) (BRANDEL, DEWEY, *C.* **1908** II, 948). In Ingweröl (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1905**, 34). Im ätherischen Maticoöl von Piper camphoriferum, wahrscheinlich auch in dem von Piper angustifolium (THOMS, *Ar.* **247**, 599, 603). Im virginischen Schlangenwurzelöl von Aristolochia serpentaria (SPICA, *G.* **17**, 315) oder von Aristolochia reticulata (PEACOCK, *Amer. Journ. Pharm.* **63**, 257; zit. nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 372). In Zimtwurzelöl (PILGRIM, *C.* **1908** II, 534). In Campheröl (SCH. & Co., Ber. April **1904**, 58). Im Öl der Blätter von Liquidambar styraciflua (?) (SCH. & Co., Ber. April **1898**, 58). In Rosmarinöl (BRUYLANTS, *J.* **1878**, 944). In Salbeiöl (Salvia officinalis) (SCH. & Co., Ber. Okt. **1895**, 40). In Thymianöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1884**, 57). In Edelschafgarbenöl (ECHTERMEYER, *Ar.* **243**, 243). In Rainfarnöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1895**, 35). Frei und als Acetat im canadischen Goldrutenöl (SCH. & Co., Ber. April **1887**, 53). Als Acetat im amerikanischen Lärchennadelöl (Larix americana) (?) (HANSON, BABCOCK, *Am. Soc.* **28**, 1200); im Öl von Satureia Thymbra (SCH. & Co., Ber. Okt. **1889**, 55); im Öl von Thymus capitatus (SCH. & Co., Ber. Okt. **1889**, 56).

Bildung und Darstellung von d-, l- und dl-Borneol.

Bildung und Darstellung von Borneol aus Bornyl- und Isobornylverbindungen. Oxydiert man die Magnesiumverbindung eines Bornylhalogenids in absol.-äther.

Lösung durch Einleiten von trockner Luft oder Sauerstoff und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Säure, so erhält man neben anderen Produkten ein Gemisch von Borneol mit wenig (5—6%) Isoborneol, und zwar entsteht aus l-Bornylchlorid l-Borneol (HESSE, *B.* **39**. 1128, 1134, 1151; D. R. P. 182943; *C.* **1907** I, 1470; vgl. HOUBEN, *B.* **38**, 3801; **39**, 1701). Die Magnesiumverbindung aus Isobornylchlorid liefert bei der gleichen Reaktion neben anderen Produkten ein zu ca. $^2/_3$ aus Borneol und ca. $^1/_3$ aus Isoborneol bestehendes Gemisch (HESSE, *B.* **39**, 1136, 1153). Aus Isoborneol entsteht Borneol durch 2-wöchiges Kochen mit Natrium in Xylollösung (WAGNER, BRYKNER, Ж. **35**, 537), besser durch Erhitzen mit Alkalimetallen und indifferenten Lösungsmitteln auf 250—270° oder mit Alkali- oder Erdalkalialkoholaten in Alkohol auf ca. 290—300° (SCHMITZ & Co.; D. R. P. 212908; *C.* **1909** II, 1392).

Bildung und Darstellung von Borneol aus Campher. Das aus Campher durch Einw. von alkoh. Alkali oder von Alkalimetallen dargestellte Borneol enthält, wenn nicht nach besonderen Verfahren (S. 75) gereinigt, immer Isoborneol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 13; vgl. DE MONTGOLFIER, *C. r.* **83**. 341; *A. ch.* [5] **14**, 11; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 34); vgl. auch bei Isoborneol, S. 86. d-Borneol entsteht neben anderen Produkten (vgl. KACHLER, *A.* **162**, 268) durch 8—10-stdg. Erhitzen von d-Campher mit alkoh. Kali- oder Natronlauge (aus festem Alkali und gewöhnlichem Alkohol) auf 180—200° im geschlossenen Rohr (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **56**, 80); in besserer Ausbeute durch 24-stdg. Erhitzen von d-Campher mit Natriumäthylat in absol. Alkohol auf 200—220° im geschlossenen Rohr (HALLER, *C. r.* **112**, 1491; *A. ch.* [6] **27**, 416). l-Borneol wird (neben rechtsdrehendem (l-)Isoborneol, S. 86) durch 24-stdg. Erhitzen von 5 g l-Campher mit einer Lösung von 0,75 g Natrium in 30 g absol. Alkohol im geschlossenen Rohr erhalten (HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 423). Ein Gemisch von Borneolnatrium (und Isoborneolnatrium) und Natriumcampher entsteht, wenn man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium auf 90° erwärmt (BAUBIGNY, *Z.* **1866**, 408; **1867**, 71; *A. ch.* [4] **19**, 230); man sättigt mit Kohlendioxyd, das sich mit dem Borneolnatrium zu borneolkohlensaurem Natrium, mit dem Natriumcampher zu campho-carbonsaurem Natrium verbindet (vgl. BRÜHL, *B.* **24**, 3383), behandelt dann mit Wasser und trennt vom Toluol; aus der wäßr. Lösung scheidet sich beim Stehen Borneol ab, während campho-carbonsaures Natrium in Lösung bleibt (BAUB., *Z.* **1868**, 647; *A. ch.* [4] **19**. 234, 257, 264). Die Ausbeute wird besser, wenn man bei ca. 120° allmählich 98 g Natrium in eine Lösung von 650 g Campher in 2 Liter Schwerbenzol (Siedeintervall 110—150°) einträgt und nach Auflösung des Natriums bei der gleichen Temperatur mit CO_2 sättigt (KACHLER, *A.* **197**, 99). BRÜHL (*B.* **24**, 3384) gibt zu 1—1,5 Liter absol. Äther und 46 g feinem Natriumdraht 228 g Campher auf einmal, leitet sofort trocknes CO_2 ein, fügt nach Beendigung der Reaktion ca. 1 kg Eis hinzu und trennt den Äther von der wäßr. Lösung, die beim Stehen Borneol abscheidet. Fast vollständig gelingt die Überführung des Camphers in ein hauptsächlich aus Borneol bestehendes Borneol-Isoborneol-Gemisch, wenn man eine Lösung von Campher in Äther oder einem anderen gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel mit Natrium behandelt, das Reaktionsprodukt durch Wasser zersetzt und mit dem erhaltenen Gemisch von Campher und Borneol die folgeweise Behandlung mit Natrium und Wasser wiederholt (BECKMANN, D. R. P. 42458; *B.* **21** Ref., 321; *J. pr.* [2] **55**, 37). Man trägt, innerhalb 1 Stde. und ohne zu kühlen, 60 g Natrium in die Lösung von 50 g Campher in 500 ccm 96%igem Alkohol ein und fördert die Auflösung des Natriums schließlich durch Zusatz von etwa 50 ccm Wasser; wenn alles Natrium verbraucht ist, gießt man in 3—4 Liter kaltes Wasser (WALLACH, *A.* **230**, 225; vgl. JACKSON, MENKE, *Am.* **5**, 271; IMMENDORF, *B.* **17**, 1038; JACKSON. *Am.* **6**, 406). Borneol entsteht auch durch Einw. von Natrium auf eine Lösung von Campher in feuchtem Toluol (JACKSON, MENKE, *Am.* **5**, 270). Borneol entsteht neben Campholsäure, wenn man Kalium in eine siedende Petroleumlösung von Campher einträgt und das feste abgepreßte Reaktionsprodukt in Wasser aufnimmt (MALIN, *A.* **145**, 202). — Ein Borneol-Isoborneol-Gemisch wird aus Campher auch durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, Kobalt oder Kupfer unterhalb 170° erhalten (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 213154; *C.* **1909** II, 1025; vgl. auch IPATJEW, Ж. **36**, 81; *C.* **1906** II, 87). — Borneol entsteht ferner aus Campher durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathoden (TAFEL, SCHMITZ, *Z. El. Ch.* **8**, 288).

Bildung und Darstellung von Borneol aus Pinen. Aus Pinen erhält man neben anderen Produkten Borneol bezw. Bornylester: durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Erhitzen der Reaktionsprodukte mit überschüssiger alkoh. Kalilauge (l-bornyl-schwefelsaures Kalium aus l-Pinen) (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111). Durch mehrwöchiges Stehen oder mehrtägiges Erhitzen mit Eisessig (l-Bornyl-acetat aus l-Pinen) (BOUCH., LAF., *A. ch.* [6] **9**, 518; [6] **16**. 240). Durch Einw. von Trichloressigsäure (REYCHLER, *B.* **29**, 696; *Bl.* [3] **15**, 368; WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **32**, 2306 Anm.). Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure (SCHINDELMEISER, Ж. **34**. 954; *C.* **1903** I, 515; vgl. The Ampère Electro-Chem. Comp., D. R. P. 134553; *C.* **1902** II, 975). Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure in Gegenwart von $AlCl_3$, $SbCl_3$, PCl_3, $SnCl_4$ usw. (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 208487; *C.* **1909** I, 1282). Durch Erhitzen mit Benzoesäure (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **113**, 551; vgl. *C. r.*

129, 755), mit Salicylsäure (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 175097; C. 1906 II, 1589; vgl. D. R. P. 178934; C. 1907 I, 198) oder mit o-Chlor-benzoesäure (Schmidt, Ch. I. 29, 244). Bildung von Bornylestern durch Erhitzen von Pinen mit hochschmelzenden organischen Säuren unter Kohlensäuredruck: Austerweil, C. r. 149, 1199.

Sonstige Bildungsweisen. Beim Destillieren von 4 Tln. Bernstein mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd und 10 Tln. Wasser entstehen geringe Mengen eines schwach rechtsdrehenden Borneols (Haller, A. ch. [6] 27, 404; vgl.: Berthelot, Buignet, C. r. 50, 606; A. 115. 245; Tschirch, Aweng, Ar. 232, 669).

dl-Borneol wird durch Mischen gleicher Teile d- und l-Borneol erhalten (Haller, C. r. 105, 66; A. ch. [6] 27, 429).

Reindarstellung von d- und l-Borneol. Die Reindarstellung des natürlichen d-Borneols erfolgt am besten durch vorsichtiges Sublimieren (Kachler, A. 197, 87). — Reindarstellung aus isoborneolhaltigem Rohborneol (vgl. S. 74): Durch 3-tägiges Erhitzen mit überschüssigem Eisessig auf 200°. Abkühlen des neben Camphen erhaltenen Acetatgemisches unter 0°, Impfen mit einem Bornylacetatkrystall, Umkrystallisieren des ausgeschiedenen festen Acetats aus Petroläther und Verseifen (Haller, A. ch. [6] 27, 422). Das Borneol-Isoborneol-Gemisch wird mehrere Stunden mit Eisessig gekocht und die Eisessiglösung der Acetate bei 100° mit Chromsäure behandelt, wodurch in erster Linie Isobornylacetat oxydiert wird; man wäscht das unoxydiert gebliebene Acetatgemisch mit Sodalösung und Wasser, kühlt ab und trennt die ausgeschiedenen Krystalle (Bornylacetat) ab; mit dem flüssig gebliebenen Rückstand kann die Oxydation wiederholt werden (Minguin, Bl. [3] 27, 685). Das Borneol-Isoborneol-Gemisch wird folgeweise mit Natrium in Xylollösung, Schwefelkohlenstoff und Dimethylsulfat in Reaktion gebracht; man destilliert nun mit Wasserdampf, wobei sich der Isobornyl-xanthogensäure-methylester zersetzt und seine Zersetzungsprodukte meist zugleich mit Xylol übergehen, und verseift den zurückgebliebenen Bornylxanthogensäure-methylester mit überschüssigem alkoh. Kali (Tschugajew, Ж. 39, 1035; C. 1905 I, 94). Man kocht 100 g des Borneol-Isoborneol-Gemisches (aus d-Campher) in 80 g Benzol 3 Stdn. mit 50 g Zinkchlorid, wäscht dann die Lösung mit angesäuertem Wasser, fraktioniert, verwandelt das aus Petroläther umkrystallisierte d-Borneol in d-Bornylphthalestersäure und weiter in deren l-Menthylaminsalz (Syst. No. 1594), zersetzt dieses mit verd. Salzsäure und verseift durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (Pickard, Littlebury, Soc. 91. 1977). l-Borneol kann man ebenfalls rein gewinnen durch Überführung in Phthalestersäure und dann in deren l-Menthylaminsalz und schließliche Verseifung durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (Pi., Li., Soc. 91, 1977). Reindarstellung von l-Borneol durch Überführung in Chlorameisensäure-l-bornylester und weiter in l-Menthyl-carbamidsäure-l-bornylester: Pi., Li., Soc. 91, 1976. Reingewinnung von Borneol durch Behandlung von Rohborneol mit Alkohol und Schwefelsäure: v. Sobbe, J. pr. [2] 77, 511.

Physikalische Eigenschaften von d-, l- und dl-Borneol.

d-Borneol. Der Geruch des d-Borneols erinnert an Campher und zugleich an Pfeffer, der Geschmack ist brennend (Pelouze, C. r. 11, 366; A. 40, 327). Dünne, biegsame, hexagonale Tafeln (aus Petroläther) (Traube, J. pr. [2] 49, 3; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 714). Sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur langsam (Plowman, Ar. 205, 238). F: 203° (Beckmann, A. 250, 353), 203—204° (Bertram, Walbaum, J. pr. [2] 49, 3, 15), 203,8° (Piutti, B. 39, 2770; C. 39 II. 369), 204° (v. Sobbe, J. pr. [2] 77, 511), 208° (Tschugajew, B. 35, 2478), 208,4° (korr.) (Haller, A. ch. [6] 27, 395), 208,6° (korr.) (Vanstone, Soc. 95, 598). Kp: 212° (Pelouze; Bert., Walb.); Kp_{772}: 214° (Perkin, Soc. 91, 309). D: 1,011 (Plowman, Ar. 205, 240; J. 1874, 537). $D^{209,7}$ eines isoborneolhaltigen Präparats: 0,6083 (Kuhara, Am. 11, 246). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Pelouze). Löst sich bei 0° in 10—11 Tln., bei 20° in 6 Tln. Ligroin und bei 0° in $6^1/_2$—7 Tln., bei 20° in 4 bis $4^1/_2$ Tln. Benzol (Bertram, Walbaum, J. pr. [2] 49, 11). Dichte der Lösungen in Toluol: Haller, Muller, C. r. 130, 221. Erstarrungspunkte der Gemische von Borneol und Campher: Vanstone, Soc. 95, 597. Kryoskopisches Verhalten eines Gemisches mit Isoborneol: Beckmann, Ph. Ch. 2, 728, 732. Refraktion und Dispersion der Lösung in Äthylenchlorid: Perkin, Soc. 91, 317. Refraktion in alkoh. Lösung: Kanonnikow, J. pr. [2] 31, 344, 348. — $[\alpha]_D^{24}$: +37,07° (2,035 g in 21,65 ccm alkoh. Lösung) (de Montgolfier, A. ch. [5] 14, 55 Anm.); $[\alpha]_D^{15-16}$: +37,33° (in Alkohol; c = 15,4) (Haller, A. ch. [6] 27, 395). $[\alpha]_D^{20}$: +37,44° (in Alkohol; p = 20) (Beckmann, A. 250, 353). $[\alpha]_D^{ca. 16,5}$: +37,03° (1,3749 g in 19,85 ccm alkoh. Lösung) (Pickard, Littlebury, Soc. 91, 1978). $[\alpha]_D^{ca. 16,5}$: +37,77° (2,3056 g in 20 ccm Toluollösung) (Pi., Li.). $[\alpha]_D$: +38,39° (in Toluol; c = 11,75) (Tschugajew, B. 35, 2478; Ж. 36, 1037). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1464,7 Cal. (Luginin, A. ch. [6] 18, 389). Magnetische Rotation: Perkin, Soc. 81, 309.

l-Borneol. Das natürlich vorkommende l-Borneol (Ngai-Campher) riecht schwach campherartig, ohne den pfefferähnlichen Nebengeruch des d-Borneols (Pl., Ar. 205, 242; J.

1874, 538). Sechsseitige Täfelchen. Hexagonal (HOBBS, *Amer. Journ. Science* [3] **49**, 449; *Z. Kr.* **28**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 714). Sublimiert langsam bei gewöhnlicher Temperatur (PL.). F: 203—204° (BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 541 Anm.), 204° (PL.; BECKMANN, *A.* **250**, 353; GOLUBEW, Ж. **38**, 1101; *C.* **1905** I, 95), 208—209° (korr.) (HALLER, *C. r.* **103**, 65; *A. ch.* [6] **27**, 397, 401, 402, 403). Kp_{779}: 210° (GOL.). D: 1,02 (PL.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ. — Für c = 7,7 ist $[\alpha]_D^{13-15}$: —35,93° (in Methylalkohol), —37,33° (in Alkohol), —37,87° (in Aceton), —37,12° (in Ligroin), —37,55° (in Essigester), —37,66° (in Benzol), —37,87° (in Toluol), —37,66° (in Xylol oder p-Cymol) (HALLER, *C. r.* **112**, 143; *A. ch.* [6] **27**, 425). $[\alpha]_D^{20}$: —37,74° (in Alkohol; p = 20) (BECKMANN, *A.* **250**, 353); $[\alpha]_D^{20}$: —36,14° (in Alkohol; c = 15,22); $[\alpha]_D^{15,5}$: —37,77° (in Alkohol; c = 15,40 (GOL., Ж. **36**, 1101; *C.* **1905** I, 95); $[\alpha]_D^{ca. 16,5}$: —37,96° (in Toluol; c = 11,5) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1977); $[\alpha]_D$: —38,23° (in Toluol; c = 13,12) (TSCHUGAJEW, Ж. **38**, 1037). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1472,5 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 391).

dl-Borneol. F: 210,5° (korr.) (aus aktiven Formen vom Schmelzpunkt ca. 209°) (HALLER, *C. r.* **105**, 66; *A. ch.* [6] **27**, 429). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1473,8 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 391).

Chemisches Verhalten von d-, l- und dl-Borneol.

Leitet man ein Gemisch von Borneoldampf und überschüssigem Sauerstoff bezw. Luft langsam bei ca. 190° über Kupferspiralen, Platinasbest oder durch ein mit indifferenter Füllmasse beschicktes Kupferrohr, so erfolgt teilweise Oxydation zu Campher (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 166722; *C.* **1908** I, 617). Oxydation durch Luft in Gegenwart kohlenstoffhaltiger Materialien (Steinkohle, Braunkohle, Torf) (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Die Einw. von Ozon auf Borneol, gelöst in Petroläther (in Gegenwart von Wasser) oder in Eisessig, führt zur Bildung von Campher (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 161306; *C.* **1905** II, 180). Borneol gibt mit nitrosen Gasen eine ölige Substanz, die mit Wasser Campher liefert (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 182300; *C.* **1907** I, 1294). Beim Kochen von d-Borneol mit mäßig konz. Salpetersäure entsteht d-Campher (PELOUZE, *C. r.* **11**, 369; *A.* **40**, 328; DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 39), aus l-Borneol bei der gleichen Reaktion l-Campher (JEANJEAN, *C. r.* **43**, 103; *A.* **101**, 96). Campher wird auch gebildet, wenn Chlor in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser auf Borneol einwirkt (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 179738; *C.* **1907** I, 198). Brom liefert dagegen mit Borneol in kaltem Petroläther ein krystallisierendes Additionsprodukt, das im wesentlichen aus der Verbindung $C_{10}H_{18}O + Br_2$ (S. 77) besteht (WALLACH, *A.* **230**, 226). — d-Borneol gibt mit PCl_5 als Hauptprodukt linksdrehendes Isobornylchlorid (KACHLER, *A.* **197**, 92; WALLACH, *A.* **230**, 231), l-Borneol liefert bei der gleichen Reaktion rechtsdrehendes Isobornylchlorid, außerdem etwas Bornylchlorid (WAGNER, BRYKNER, *B.* **32**, 2307). Durch 8—10-stdg. Erhitzen von d-Borneol mit kaltgesättigter wäßr. Chlorwasserstoffsäure auf 100° im geschlossenen Rohr entsteht rechtsdrehendes Bornylchlorid (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **58**, 92; *A.* **112**, 366). Mit alkoh. Chlorwasserstoff reagiert Borneol bei gewöhnlicher Temperatur (24 Stdn.) nicht (REYCHLER, *B.* **29**, 697). Leitet man Bromwasserstoff in eine Petrolätherlösung von Borneol, so scheidet sich die Verbindung $2C_{10}H_{18}O + HBr$ (S. 77) ab (WALLACH, *A.* **230**, 229). Bei 8—10-stdg. Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr liefert Borneol neben anderen Produkten eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{17}Br$ (?) (KACHLER, *A.* **197**, 98); durch 100-stdg. Erhitzen von Borneol mit Bromwasserstoff auf 100° entsteht eine flüssige, optisch inaktive Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2$ (Kp_{12}: 139—142°, liefert mit alkoh. Kali einen terpinenähnlichen Kohlenwasserstoff) (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **88**, 117). Durch Sättigen von angefeuchtetem Borneol mit gasförmigem Jodwasserstoff bei Wasserbadtemperatur erhält man ein Bornyljodid enthaltendes Gemisch (WAGNER, BRYKNER, *B.* **32**, 2317), ebenso durch mehrstündiges Erhitzen von Borneol mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° im geschlossenen Rohr (ZELINSKY, *B.* **35**, 4417). — Natrium reagiert mit Borneol in Schwerbenzol (Siedeintervall 110—150°) von 80° ab, heftig beim Erhitzen auf 100—130°, unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Verbindung $NaO\cdot C_{10}H_{17}$ (S. 77) (KACHLER, SPITZER, *M.* **2**, 235). d-Borneol liefert beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 250—280° d-Campholsäure, wenig d-Isocampholsäure (GUERBET, *C. r.* **147**, 70; *C.* **1908** II, 1775) und etwas d-Campher (GUERBET, *C. r.* **148**, 720; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 415); analog entsteht beim Erhitzen von l-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 250—280° l-Campholsäure, wenig l-Isocampholsäure und etwas l-Campher, und zwar um so weniger Campher im Verhältnis zum Borneol, je höher erhitzt und je mehr Campholsäure gebildet wird (GUERBET, *C. r.* **148**, 99, 720; *C.* **1909** I, 1161, 1761; *Bl.* [4] **5**, 273, 416). — Durch kurzes Erhitzen von (isoborneolhaltigem) Borneol mit P_2O_5 entsteht neben hoch (über 300°) siedenden Produkten ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das zum größten Teil zwischen 163° und 170° destilliert (WALLACH, *A.* **230**, 237). Durch mehrstündiges Erhitzen von Borneol mit $KHSO_4$ auf 200° erhält man

Camphen (WALL., A. 230, 239). Dehydratation von Borneol durch Erhitzen mit Al_2O_3 unter Druck: IPATJEW. Ж. 38, 96. Mit $AlCl_3$ liefert Borneol in CS_2 die Verbindung $C_{10}H_{18}O + AlCl_3$ (s. u.) (PERRIER, C. r. 119, 276). Borneol wird beim Kochen mit $ZnCl_2$ und Benzol oder bei mehrstündigem Erhitzen mit einer Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 g Wasser nicht angegriffen (BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 49, 8); dagegen erhält man bei 6—8-stdg. Erwärmen mit einer Mischung von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser auf 60—100° unter Rühren in guter Ausbeute Camphen (KONOWALOW, Ж. 32, 76; C. 1900 I, 1101). Beim Erhitzen von d- und l-Borneol mit krystallisierter oder wasserfreier Oxalsäure entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (ZELINSKY, ZELIKOW, B. 34, 3253).

Durch Kochen von Borneol mit methylalkoh. Schwefelsäure entstehen nur sehr geringe Mengen Methylbornyläther (HESSE, B. 39, 1138, 1141; vgl. BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 49, 9); auch äthylalkoholische Schwefelsäure (120 g Alkohol, 30 g H_2SO_4) ist bei 1-stdg. Kochen ohne Einw. auf Borneol (BERTR., WALB., J. pr. [2] 49, 9). — Borneol verbindet sich mit Chloral (HALLER, C. r. 112, 144) und Bromal (MINGUIN, C. r. 119, 889). — Durch 8—10-stdg. Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure oder mit Benzoesäure auf 200° im geschlossenen Rohr erhält man das Stearat bezw. Benzoat (BERTHELOT, A. ch. [3] 56, 89, 92). Geschwindigkeit der Veresterung von d- und l-Borneol mit Essigsäureanhydrid: PANOW, Ж. 35, 98; C. 1903 I, 1128; vgl. DOBROCHOTOW, Ж. 27, 344.

Physiologisches Verhalten.

Nach Verfütterung von d-Borneol an Kaninchen oder Hunde findet sich im Harn d-Borneol-d-glykuronsäure (S. 81) (FROMM, CLEMENS, H. 34, 391; BONANNI, B. Ph. P. 1, 304; MAGNUS-LEVY, Bio. Z. 2, 326); ebenso wird l-Borneol als l-Borneol-d-glykuronsäure ausgeschieden (M.-L.). Zur physiologischen Wirkung des Borneols vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 542.

Analytisches.

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol und Bestimmung neben Isoborneol s. bei Isoborneol, S. 88.

Verwendung.

Borneol findet in der Riechstofftechnik Verwendung. l-Borneol (Ngai-Campher) wird in China zur Fabrikation von Tusche benutzt (HANBURY, J. 1874, 537).

Derivate des d-Borneols.

(Derivate des l-Borneols s. S. 81, des dl-Borneols s. S. 85.)

d-Borneol-Natrium, Natrium-d-bornylat $NaO \cdot C_{10}H_{17}$. B. Durch Erhitzen von d-Borneol, gelöst in Schwerbenzol vom Siedeintervall 110—150°, mit Natrium auf 100—130° (KACHLER, SPITZER, M. 2, 235). — Sechsseitige Blättchen. Leicht löslich in Wasser (K., S.). — Die wäßr. Lösung scheidet beim Stehen oder Kochen Borneol aus (K., S.; vgl. BAUBIGNY, A. ch. [4] 19, 264). — Durch Einleiten von CO_2 in die auf 130° erhitzte Schwerbenzollösung entsteht borneolkohlensaures Natrium (K., S.). Borneol-Natrium liefert mit Benzaldehyd in Petroläther neben anderen Produkten Benzal-d-campher (Syst. No. 649) (HALLER, C. r. 130, 689).

Dibromid des d-Borneols $C_{10}H_{18}OBr_2$. B. Aus d-Borneol und Brom in kaltem Petroläther (WALLACH, A. 230, 226). — Gelbrote Blätter oder Nadeln. Sehr unbeständig. — Wird durch Kalilauge oder Alkohol unter Bildung von Borneol und Campher zerlegt. Bleibt das Bromid unter Petroläther stehen, so zerfällt es unter Bildung von Borneol-Hydrobromid (s. u.).

Hydrobromid des d-Borneols $C_{20}H_{37}O_2Br = 2C_{10}H_{18}O + HBr$. B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Borneol in Petroläther (WALLACH, A. 230, 229). Entsteht auch aus Borneoldibromid beim Stehen unter Petroläther (W., A. 230, 228). — Weißer krystallinischer Niederschlag. Wird durch Alkohol in Borneol und HBr zerlegt.

Hydrojodid des d-Borneols $C_{20}H_{37}O_2I = 2C_{10}H_{18}O + HI$. B. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von Borneol in Petroläther (WALLACH, A. 230, 230). — Weißes Krystallpulver. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Verbindung $C_{10}H_{18}OCl_3Al = C_{10}H_{18}O + AlCl_3$. B. Durch Erwärmen von Borneol mit $AlCl_3$ in CS_2 (PERRIER, C. r. 119, 276). — Blätter. — Zersetzt sich an der Luft, ferner beim Erwärmen mit Benzol, Toluol oder Chloroform; wird durch Wasser in lebhafter Reaktion unter Abscheidung von Borneol gespalten.

Verbindung von d-Borneol mit Kobalticyanwasserstoff $C_{26}H_{39}O_2N_6Co = 2C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6$ (BAEYER, VILLIGER, B. 34, 2691).

Methyl-d-bornyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Borneol-Natrium und Methyljodid (BAUBIGNY, *Z.* **1868**, 299; *A. ch.* [4] **19**, 221). Als Nebenprodukt (neben Formaldehyd-di-d-bornyl-acetal, s. u.) bei der Einw. von Methylenjodid auf d-Borneol-Natrium (BRÜHL, *B.* **24**, 3380, 3714). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp_{38}: 96,5—99,5°; Kp_{752}: 193—195°; D_4^{20}: 0,9162; $D_4^{23,4}$: 0,9135; $n_\alpha^{23,4}$: 1,45992; $n_D^{23,4}$: 1,46237; $n_\gamma^{23,4}$: 1,47329; Dispersion: BR., *B.* **24**, 3714. Rechtsdrehend (BAU., *A. ch.* [4] **19**, 243). — Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung nitroser Gase und Bildung von Campher (BAU., *Z.* **1866**, 481; *A. ch.* [4] **19**, 247).

Äthyl-d-bornyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von d-Borneol-Natrium mit Äthyljodid in Xylol (BRÜHL, *B.* **24**, 3377, 3713; vgl. BAUBIGNY, *Z.* **1666**, 481; *A. ch.* [4] **19**, 240). — Dicke Flüssigkeit von schwachem, anhaftendem und etwas widerlichem Geruch. Kp_{20}: 97°; Kp_{48}: 120°; Kp_{750}: 204—204,5° (korr.); D_4^{20}: 0,9008; $D_4^{24,7}$: 0,8969; $n_\alpha^{24,7}$: 1,45329; $n_D^{24,7}$: 1,45554; $n_\gamma^{24,7}$: 1,46591 (BR.). Rechtsdrehend (BAU.). — Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung nitroser Gase und Bildung von Campher (BAU.).

Formaldehyd-di-d-bornyl-acetal, Methylenglykol-di-d-bornyläther, „Bornyl-methylen-äther" $C_{21}H_{36}O_2 = (C_{10}H_{17}\cdot O)_2CH_2$. *B.* Neben etwas Methyl-d-bornyl-äther (s. o.) durch Erhitzen von d-Borneol-Natrium mit Methylenjodid in Xylol (BRÜHL, *B.* **24**, 3379). Aus Borneol und Formaldehyd in Gegenwart von H_2SO_4 (BROCHET, *C. r.* **128**, 612; *Bl.* [3] **21**, 371). — Farblose Prismen (aus Petroläther), geschmolzen bläulich und gelb fluorescierend (BRÜHL), von borneolähnlichem Geruch (BRO.). Rhombisch bisphenoidisch (WÜLFING, *B.* **24**, 3715; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 716). Schmilzt bei 167—168° (BRÜHL, *B.* **24**, 3379), 166° (BRO.). Erstarrt bei 167—166,5° (BRÜHL, *B.* **24**, 3379). Kp_{20}: 150—160° (BRÜHL, *B.* **24**, 3379); Kp: 344—345° (BRO.). D_4 (Zimmertemperatur): 1,0735 (OSANN, *B.* **24**, 3718). Leicht löslich in Äther und Benzol (BRO.). Zu ca. 12% löslich in Petroläther (BRÜHL, *B.* **24**, 3723). Brechung und Dispersion der Krystalle in Richtung der drei optischen Achsen: WÜLFING, *B.* **24**, 3716; BRÜHL, *B.* **24**, 3718; Brechung und Dispersion der Lösung in Petroläther: BRÜHL, *B.* **24**, 3723. — Ist gegen Wasser und 15%ige Natronlauge bei 150° beständig (BRO.).

Chloral-d-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus d-Borneol und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chloral (HALLER, *C. r.* **112**, 144). — Harte Prismen (aus Alkohol, Äther, Benzol oder Toluol). F: 55—56° (H.; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 6), 48° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). Unlöslich in Wasser (H.). $[\alpha]_D$: +30,13° (in Benzol; c = 15,07) (H.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Borneol und Chloralhydrat (H.).

Bromal-d-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. *B.* Aus 10 g d-Borneol und 20 g Bromal auf dem Wasserbad (MINGUIN, *C. r.* **116**, 890). — Prismen (aus Toluol). Monoklin sphenoidisch (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 689; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 716). F: 105—109° (M., *C. r.* **116**, 890), 98—99° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 6). D_0: 1,868 (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). $[\alpha]_D$: +52,4° (in Toluol) (M., *C. r.* **116**, 890). — Zersetzt sich in alkoh. Lösung (M., *C. r.* **116**, 890).

β-[d-Borneol-d-glykosid] $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Ringschluß O zwischen erstem und viertem CH). *B.* Durch Verseifen seines Tetraacetylderivats (s. u.) mit wäßr.-alkoh. Barythydrat (E. FISCHER, RASKE, *B.* **42**, 1472). — Bitterschmeckende Nadeln (aus 20 Tln. Wasser) mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt unscharf bei 134—136°. $[\alpha]_D^{20}$: —42,1° (in absol. Alkohol, 0,2605 g gelöst zu 3,2202 g). Wird von verd. Mineralsäuren ziemlich leicht, von Emulsin verhältnismäßig schwer gespalten. — Verhalten im tierischen Organismus: HILDEBRANDT, *Bio. Z.* **21**, 1.

Tetraacetyl-β-[d-borneol-d-glykosid] $C_{24}H_{36}O_{10} = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Ringschluß O zwischen erstem und viertem CH). *B.* Man schüttelt d-Borneol mit β-Acetobromglykose und Ag_2CO_3 in Äther (E. F., R., *B.* **42**, 1472). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 119—120° (korr.).

Ameisensäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus d-Borneol und Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure bei 20—25° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). Aus 1 Mol.-Gew. d-Borneol und 1,1 Mol.-Gew. Ameisenessigsäure-anhydrid (Bd. II, S. 165) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 421). — Dem Bornylacetat ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 90° (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 305); Kp_{15}: 98—99° (BERTR., W., *J. pr.* [2] **49**, 7); Kp_{31}: 106—108° (BÉ.). D^{15}: 1,017 (BERTR., W., *J. pr.* [2] **49**, 7); D^0: 1,027; D^{22}: 1,009 (BÉ.). n_D^{15}: 1,47078 (BERTR., W., *Ar.* **231**, 305). $[\alpha]_D$: +48,45° (BÉ).

Essigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* siehe bei Borneol, S. 73. — *B.* Durch ca. 3-tägiges Erhitzen von d-Borneol mit überschüs-

sigem Eisessig auf 200° (HALLER, *C. r.* **109**, 29). Aus d-Borneol und Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 20—25° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 3 Tln. d-Borneol mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 150° in geschlossenem Gefäß (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 50). Weitere Bildungsweisen s. bei Borneol, S. 74—75. — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *Ar.* **231**, 304; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 715). F: 29° (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 304). Verbleibt leicht in überschmolzenem Zustand (DE M.). Kp_{10-11}: 96° (BERTR.); Kp_{15}: 106—107° (BERTR., W., *J. pr.* [2] **49**, 7). Kp: 225—226° (HALLER, *C. r.* **109**, 29), 227° (DE M.). D^{15}: 0,991 (BERTR., W., *J. pr.* [2] **49**, 7). Unlöslich in Wasser (DE M.). $[\alpha]_D$: +44,38° (flüssig) (H.). — d-Bornylacetat ist wie die l-Verbindung Träger des „Tannendufts" verschiedener Koniferen-Nadelöle.

Chloressigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-chloracetat $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von d-Borneol mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 649). — Gelbliches, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{30}: 147°.

Propionsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Borneol und Propionsäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 20—25° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). — Dem Acetat ähnlich, aber schwächer riechende Flüssigkeit. Kp_{10-11}: 109—110° (B.). D^{15}: 0,979 (B., WALBAUM, *Ar.* **231**, 305). n_D^{15}: 1,46435 (B., W.). α_D: +24° (l = 10 cm) (B., W.).

n-Buttersäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-n-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Borneol und n-Buttersäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 70—80° (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). — Kp_{10-11}: 120—121° (B.). D^{15}: 0,966 (B., WALBAUM, *Ar.* **231**, 305). n_D^{15}: 1,46380 (B., W.). α_D: +22° (l = 10 cm) (B., W.).

n-Valeriansäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Borneol und n-Valeriansäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 70—80° (B., D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). — Flüssig. Kp_{10-11}: 128—130° (B.). D^{15}: 0,956 (B., WALBAUM, *Ar.* **231**, 305). n_D^{15}: 1,46280; α_D: +20° (l = 10 cm) (B., W.).

Isovaleriansäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Aromatisch und schwach nach Baldrian riechende Flüssigkeit. Kp: 255—260°; Kp_{50}: 150—170°. D^{20}: 0,951; $[\alpha]_D^{20}$: +27,40° (SIEDLER, *C.* **1903** II, 899). — Findet unter dem Namen „Bornyval" pharmazeutische Verwendung als Sedativum usw.

α-Brom-isovaleriansäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-α-brom-isovalerianat $C_{15}H_{25}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Borneol und α-Brom-isovaleriansäurechlorid oder aus d-Borneol und α-Brom-isovaleriansäure in Gegenwart von Mineralsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 205263; *C.* **1909** I, 414). Aus Isovaleriansäure-d-bornylester durch Bromieren (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 205264; *C.* **1909** I, 415). — Sirupöse Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, aromatischem Geruch (LÜDY, *P. C. H.* **49**, 625). Kp_{10}: 163° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 205263; *C.* **1909** I, 414). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser (L.). — Findet unter dem Namen „Eubornyl" pharmazeutische Verwendung (L.).

Palmitinsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-palmitat $C_{26}H_{48}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Borneol-Natrium (unter Verwendung von Natriumstaub bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt) und Palmitinsäurechlorid in siedendem absol. Äther (v. SOBBE, *J. pr.* [2] **77**, 510). — Fettige weiße Schüppchen (aus Äther). F: 67—68°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in kaltem Benzol und warmem Äther, Alkohol, Ligroin, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Stearinsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-stearat $C_{28}H_{52}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von d-Borneol mit Stearinsäure auf 200° im geschlossenen Rohr (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **56**, 89). — Geruchlos, krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und siedendem Alkohol. — Zersetzt sich nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 250°.

Bernsteinsäure-mono-d-bornylester, Mono-[d-bornyl]-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Di-d-bornyl-succinat (s. u.) durch 3-tägiges Erhitzen von d-Borneol mit 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäure auf 130—140° (HALLER, *C. r.* **109**, 410). — Krystallinisch (aus Äther). F: 58°. Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: +35,59° (254 g in 1 Liter Alkohol).

Bernsteinsäure-di-d-bornylester, Di-[d-bornyl]-succinat $C_{24}H_{38}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Dimorph. Hexagonale Tafeln mit Rhomboederflächen (aus Petroläther) oder rhombische Prismen (aus Methylalkohol) (MINGUIN, *C. r.* **124**, 86; *Bl.* [3] **27**, 686; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 680, 717). F: 83,7° (HALLER, *C. r.* **109**, 411). Sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther, Äther, weniger in Alkohol und Methylalkohol (H.). Dichte der Lösungen in Toluol: H., MULLER, *C. r.* **130**, 222. $[\alpha]_D$: +42,05° (390 g in 1 Liter Alkohol) (H.).

Fumarsäure-mono-d-bornylester, Mono-[d-bornyl]-fumarat $C_{14}H_{20}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Fumarsäure-di-d-bornyl-ester (s. u.) bei mehrtägigem Erhitzen von 72 g Fumarsäure mit 145 g d-Borneol auf 150—160° (Mc Kenzie, Wren, *Soc.* **91**, 1226). Durch halbseitige Verseifung des Fumarsäure-di-d-bornyl-esters mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd in alkoh.-wäßr. Lösung (Mc K., W.). — Blättchen (aus Benzol). F: 117—118°. $[\alpha]_D^{15}$: +47,3° (in Chloroform; c = 5,678). — Durch Oxydation mit Permanganat in wäßr. Kaliumcarbonatlösung und folgende Verseifung des Reaktionsproduktes entsteht d-Weinsäure neben Trauhensäure.

Fumarsäure-di-d-bornylester, Di-[d-bornyl]-fumarat $C_{24}H_{36}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Als Hauptprodukt bei mehrtägigem Erhitzen von 72 g Fumarsäure und 145 g d-Borneol auf 150—160° (Mc K., W., *Soc.* **91**, 1225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. $[\alpha]_D^{19}$: +61,3° (in Chloroform; c = 5,398), +57,3° (in Alkohol; c = 1,622).

Citraconsäure-mono-d-bornylester $C_{15}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ und $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzender Ester. *B.* Entsteht neben einem niedriger schmelzenden isomeren Ester (s. u.) durch 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. d-Borneol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Citraconsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 100°; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin (Hartwall, *B.* **35**, 3400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150,5°. $[\alpha]_D^{21,5}$: +39,83° (in Alkohol; p = 14,998).

b) Niedrigschmelzender Ester. Krystalle (aus Ligroin). F: 82,5°. In Ligroin leichter löslich als das hochschmelzende Isomere. $[\alpha]_D^{19,5}$: +43,53° (in Alkohol; p = 15,015).

Kohlensäure-mono-d-bornylester, Mono-[d-bornyl]-carbonat, d-Borneol-kohlensäure $C_{11}H_{18}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet CO_2 bei 130° in eine Schwerbenzollösung von d-Borneol-natrium (Kachler, Spitzer, *M.* **2**, 236; vgl. Baubigny, *Z.* **1868**, 647; *A. ch.* [4] **19**, 255). — $NaC_{11}H_{17}O_3$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen allmählich, beim Ansäuern sofort unter Abscheidung von d-Borneol (K., S.).

Kohlensäure-di-d-bornylester, Di-[d-bornyl]-carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot O)_2CO$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man in eine Toluollösung von d-Borneol-Natrium Dicyan leitet, dann aus der mit Wasser gewaschenen Lösung den Kohlenwasserstoff abdestilliert und den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, wobei d-Bornylcarbamat in Lösung geht; die Lösung des nunmehr verbliebenen Rückstandes in heißem Alkohol scheidet beim Erkalten Di-d-bornyl-carbonat aus (Haller, *C. r.* **94**, 86). Aus d-Borneol-Natrium und $COCl_2$ in Toluol (v. Heyden Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 215° (Ha.), 216° (v. H.). Unzersetzt flüchtig (Ha.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (Ha.).

Carbamidsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-carbamat $C_{11}H_{19}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man d-Borneol-natrium oder das aus d-Campher mit Natrium entstehende Gemisch in Toluollösung mit Dicyan oder Chlorcyan sättigt, dann nach Behandeln der Lösung mit Wasser (und Natronlauge, falls Campher als Ausgangsprodukt verwendet) das Toluol abdestilliert und den Rückstand mit siedendem Wasser extrahiert (Haller, *C. r.* **92**, 1511; **94**, 869). Durch folgeweise Einw. von Phosgen und Ammoniak auf d-Borneol oder d-Borneol-Natrium (v. Heyden Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — Monoklin sphenoidisch (Wohlgemuth, *C. r.* **92**, 1512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 716). Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzpunkt eines wahrscheinlich nicht einheitlichen Präparats: gegen 115°; sublimiert schon bei 100°; unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; die alkoh. Lösung dreht nach rechts (Ha., *C. r.* **92**, 1513). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200—210° in Borneol und Cyanursäure (Ha., *C. r.* **92**, 1514). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen Borneol, Kaliumcarbonat und Ammoniak; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Borneol und Kaliumcyanat (Ha., *C. r.* **92**, 1513). Bornylcarbamat kondensiert sich in Gegenwart von HCl mit Aldehyden unter Wasseraustritt und liefert z. B. mit Benzaldehyd die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17})_2$ (Syst. No. 630) (Ha., *C. r.* **94**, 870). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entstehen CO_2, Acetamid und Bornylacetat (Ha., *C. r.* **94**, 871).

Monothiokohlensäure-O-d-bornylester-amid, „d-Bornyl-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Bornyl-xanthogensäure-methylester mit alkoh. Ammoniak (Tschugajew, *B.* **35**, 2477). — Prismen (aus Petroläther). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +18,95° (in Benzol; c = 6,4053). Zeigt Tribolumineseenz.

Dithiokohlensäure-O-d-bornylester, [d-Bornyl]-xanthogensäure $C_{11}H_{18}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus d-Borneol-Natrium und CS_2 in Äther

(BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 214). — Cuprosalz $CuC_{11}H_{17}OS_2$. Eigelbes Krystallpulver (aus CS_2).

[d-Bornyl]-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf [d-bornyl]-xanthogensaures Natrium (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1034; *C.* **1905** I, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D$: +33,70° (in Benzol; c = 11,94), +41,45° (in Essigester; c = 13,05). — Zerfällt beim Erhitzen auf 220—230° unter Bildung von linksdrehendem Bornylen (Bd. V, S. 155). Beständig gegen Wasser bei 100°.

[d-Bornyl]-xanthogensäure-äthylester $C_{13}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-bornyl]-xanthogensaurem Natrium und Äthyljodid (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1043; *C.* **1905** I, 94). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (ARSCHINOW, Ж. **36**, 1044; *Z. Kr.* **41**, 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 718). F: 52—53° (T.); $[\alpha]_D$: +33,35° (in Toluol; c = 19,51), +26,62° (in Benzol; c = 8,73).

O-[d-Bornyl]-thiokohlensäure-disulfid, Bis-{[d-bornyl]-xanthogen} $C_{22}H_{34}O_2S_4 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf [d-bornyl]-xanthogensaures Natrium in Benzol oder Äther (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1046; *C.* **1905** I, 93). — Blaßgelbe Nädelchen (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 82—83°. $[\alpha]_D$: +43,79° (in Benzol; c = 8,69).

Äthoxyessigsäure-d-bornylester, Äthylätherglykolsäure-d-bornylester $C_{14}H_{24}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Borneol und Äthoxyessigsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 191547; *C.* **1908** I, 566). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp_{20}: 175—178°.

Brenztraubensäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-pyruvat $C_{13}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{15}: 149—150° (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 230). — Das Oxim schmilzt bei ca. 90°.

Lävulinsäure-d-bornylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{20-25}: 170—171° (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 230).

d-Borneol-d-glykuronsäure $C_{16}H_{26}O_7$. *B.* Findet sich nach Verfütterung von d-Borneol im Harn von Kaninchen (FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 391) oder Hunden (BONANNI, *B. Ph. P.* **1**, 304; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 326). — Nädelchen (aus heißem Wasser) mit 1 Mol. H_2O (B.), das im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wird (F., C.). Schmelzpunkt der krystallisierten Verbindung: 174—175° (F., C.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform (B.). — Wird durch basisches Bleiacetat gefällt (B.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure geht Borneol über (B.; F., C.). — $NaC_{16}H_{25}O_7$. Krystalle mit $1H_2O$, wird bei 100° wasserfrei; $[\alpha]_D^{20}$: —36,67° (0,301 g gelöst in 9,762 g Wasser) (M.-L.). — $Zn(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 2H_2O$ (F., C.). Nadeln (B.).

Diäthylaminoessigsäure-d-bornylester $C_{16}H_{29}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-d-bornylester und Diäthylamin (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 650). — Geruchloses Öl. Kp_{20}: 160°. — Physiologische Wirkung der Salze: E., J. — $C_{16}H_{29}O_2N + HCl$. Nädelchen (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser. — Citrat $C_{16}H_{29}O_2N + C_6H_8O_7$. Blättchen (aus Alkohol). F: 146°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

d-Bornylester des Methyl-carboxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyds, Diäthylaminoessigsäure-d-bornylester-hydroxymethylat $C_{17}H_{33}O_3N = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylaminoessigsäure-d-bornylester und Methyljodid (E., J., *Ar.* **240**, 651). — Chlorid $C_{17}H_{32}O_2NCl + H_2O$. Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 130°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Jodid $C_{17}H_{32}O_2NI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol.

Schwefelsäure-mono-d-bornylester, [d-Bornyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von d-Borneol mit Methylensulfat in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 208790; *C.* **1909** I, 1521). — Natriumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser, an feuchter Luft zerfließlich. — Bariumsalz. Löslich in Wasser.

Borsäure-tri-d-bornylester, Tri-[d-bornyl]-borat $C_{30}H_{51}O_3B = B(O\cdot C_{10}H_{17})_3$. *B.* Durch Erhitzen von d-Borneol mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder einem gemischten Anhydrid der Borsäure und einer organischen Säure (ZIMMER & Co., D. R. P. 188703; *C.* **1908** I, 73). — Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Benzin, Benzol und Äther, fast unlöslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim längeren Stehen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol.

Derivate des l-Borneols.

(Derivate des d-Borneols s. S. 77 ff., des dl-Borneols s. S. 85—86.)

Allyl-l-bornyl-äther $C_{13}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol-Natrium mit Allyljodid in Xylol (HALLER, MARCH, *C. r.* **138**, 1665). — Flüssig. Kp_{17}: 105—107°. D_4^0: 0,9376; D_4^{21}: 0,9221. $[\alpha]_D$: —59,6°.

Chloral-l-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus l-Borneol und Chloral (HALLER, *C. r.* **112**, 144). — Harte Prismen (aus Alkohol, Äther, Benzol oder Toluol).

F: 55—56° (H.), 48° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D: 1,276 (M., DE B.). Unlöslich in Wasser (H.). $[\alpha]_D$: —30,13° (in Benzol; c = 15,07) (H.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Borneol und Chloralhydrat (H.).

Bromal-l-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. *B.* Aus 10 g l-Borneol und 20 g Bromal auf dem Wasserbad (MINGUIN, *C. r.* **116**, 890). — Prismen (aus Toluol). Monoklin sphenoidisch (M., *Bl.* [3] **27**, 689; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 716). F: 105—109° (M., *C. r.* **116**, 890). D_0: 1,871 (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). $[\alpha]_D$: —52,4° (in Toluol) (M., *C. r.* **116**, 890). — Zersetzt sich in alkoh. Lösung (M., *C. r.* **116**, 890).

Ameisensäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *V.* Im ätherischen Öl der Baldrianwurzel (BRUYLANTS, *B.* **11**, 455; HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 396). — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. l-Borneol und 1,1 Mol.-Gew. Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 422). — Dem Bornylacetat ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 215° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609); Kp_{15}: 97° (korr.) (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775); Kp_{21}: 106—108° (BÉ.). D^0: 1,026; D^{22}: 1,009 (BÉ.); D_4^{20}: 1,0058 (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —40,46° (TSCH.); $[\alpha]_D$: —48,56° (BÉ.), —49° (1,1375 g in 25 ccm absol. Alkohol) (M., DE B.).

Essigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* s. bei Borneol, S. 73. Besonders hohen Gehalt an l-Bornylacetat zeigen das sibirische Fichtennadelöl (Abies sibirica) (HIBSCHSOHN, *C.* **1892** II, 793; GOLUBEW, *Ж.* **36**, 1097; *C.* **1905** I, 95) und das canadische Tannenöl (spruce oil) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **231**, 294). — *B.* Durch ca. 3-tägiges Erhitzen von l-Borneol mit überschüssigem Eisessig auf 200° (HALLER, *C. r.* **109**, 29). Aus l-Borneol und Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). Aus l-Borneol auch durch Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad oder durch mehrstdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf ca. 130° (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775). Weitere Bildungsweisen s. bei Borneol, S. 74. — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *Ar.* **231**, 304; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 715). F: 29° (BERT., W., *Ar.* **231**, 304). Kp_{10}: 98° (BERT., W., *Ar.* **231**, 305); Kp_{15}: 107° (korr.) (TSCH.); Kp: 225—226° (HALLER, *C. r.* **109**, 29), 223° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609); Kp_{758}: 223—224° (GOLUBEW, *Ж.* **36**, 1097; *C.* **1905** I, 95). D^{15}: 0,991 (BERT., W., *Ar.* **231**, 305); D_4^{20}: (flüssig) 0,9855 (TSCH.). n_D^{15}: 1,46635 (BERT., W., *Ar.* **231**, 305). $[\alpha]_D^{20}$: —41,40° (flüssig) (TSCH.), —44,45° (flüssig) (HALLER, *C. r.* **109**, 30); $[\alpha]_D$: —45,5° (1,2250 g in 25 ccm Alkohol (M., DE B.). $[\alpha]_D^{16}$: —44,02° (in Alkohol; c = 19,6); $[\alpha]_D^{20}$: —45,47° (in Alkohol; c = 15,5) (GOL.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 8540 Cal. (GOL.). — Durch 3-stdg. Erhitzen mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht neben anderen Produkten dl-Bornylchlorid (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **75**, 533). — l-Bornyl-acetat ist der Träger des „Tannendufts" vieler Koniferennadelöle (BERTR., W., *Ar.* **231**, 291).

Chloressigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-chloracetat $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus l-Borneol und Chloressigsäure (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp: 263°. $[\alpha]_D$: —39,6° (1,4406 g in 25 ccm Alkohol).

Dichloressigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-dichloracetat $C_{12}H_{18}O_2Cl_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus l-Borneol und Dichloressigsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp: 269—270°. $[\alpha]_D$: —29,6° (1,6562 g in 25 ccm Alkohol).

Trichloressigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-trichloracetat $C_{12}H_{17}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus l-Borneol und Trichloressigsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp: 276—277°. $[\alpha]_D$: —25,7° (1,8718 g in 25 ccm Alkohol).

Bromessigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-bromacetat $C_{12}H_{19}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus l-Borneol und Bromessigsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp: 265°. $[\alpha]_D$: —30,5° (1,7187 g in 25 ccm Alkohol).

Tribromessigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-tribromacetat $C_{12}H_{17}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Aus l-Borneol und Tribromessigsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Krystalle. F: 61°. $[\alpha]_D$: —19,03° (2,7062 g in 25 ccm Alkohol).

Propionsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von l-Borneol mit Propionylchlorid auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 118° (korr.) (TSCH.); Kp: 235° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609). D_4^{20}: 0,9717 (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —42,06° (TSCH.); $[\alpha]_D$: —42,8° (1,3125 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B.).

α-Brom-propionsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-α-brom-propionat $C_{13}H_{21}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und α-Brom-propionsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Kp: 271—273°. $[\alpha]_D$: —26,8° (1,8062 g in 25 ccm Alkohol).

α.α-Dibrom-propionsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-α.α-dibrom-propionat $C_{13}H_{20}O_2Br_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und α.α-Dibrom-propionsäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp_{20}: 190°. $[\alpha]_D$: —20,2° (2,3 g in 25 ccm Alkohol).

n-Buttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-n-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und n-Buttersäure bei 150° (MINGUIN, *C. r.* **140**, 948). Aus l-Borneol und n-Butyrylchlorid auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775). — Flüssig. Kp: **246—247°** (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609); Kp_{15}: 128° (korr.) (TSCH.). D_4^{20}: 0,9611 (TSCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —39,15° (TSCH.). $[\alpha]_D$: —40,01° (1,4 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B.).

α-Brom-n-buttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-α-brom-n-butyrat $C_{14}H_{23}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und α-Brom-n-buttersäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp_{19}: 168°. $[\alpha]_D$: —26,4° (1,8938 g in 25 ccm Alkohol).

Isobuttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Borneol und Isobuttersäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Kp: 242—244°. $[\alpha]_D$: —40,01° (1,4 g in 25 ccm Alkohol).

α-Brom-isobuttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-α-brom-isobutyrat $C_{14}H_{23}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Borneol und α-Brom-isobuttersäure (M., DE B., *C. r.* **134**, 609). — Flüssig. Kp_{19}: 150°. $[\alpha]_D$: —27,5° (1,8937 g in 25 ccm Alkohol).

n-Valeriansäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und n-Valerylchlorid auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775). — Flüssig. Kp_{15}: 139°; D_4^{20}: 0,9533; $[\alpha]_D^{20}$: —37,08° (TSCH.); $[\alpha]_D$: —37,4° (1,4875 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Isovaleriansäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im äther. Öl der Baldrianwurzel (BRUYLANTS, *B.* **11**, 456; HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 396). — Flüssig. Kp: 255—260°.

n-Caprylsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-n-caprylat $C_{18}H_{32}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und n-Caprylsäurechlorid auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1775). — Kp_{15}: 175° (korr.). D_4^{20}: 0,9343. $[\alpha]_D^{20}$: —31,45°.

Laurinsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-laurinat $C_{22}H_{40}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Borneol und Laurinsäure (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609). — Kp_{40}: 250°. $[\alpha]_D$: —27,7° (2,1 g in 25 ccm Alkohol).

Stearinsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-stearat $C_{28}H_{52}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol mit Stearinsäure auf 200° im geschlossenen Rohr (M., DE B., *C. r.* **136**, 238). — α_D: —4° 10′ (2,625 g in 25 ccm Benzol; l = 20 cm).

Crotonsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-crotonat $C_{14}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von l-Borneol und Crotonsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (MINGUIN, *C. r.* **140**, 948). — Kp_{19}: 173° (M., DE B., *C. r.* **136**, 238). α_D: —4° 44′ (1,3875 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm) (M., DE B.).

Ölsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-oleat $C_{28}H_{50}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol mit Ölsäure im geschlossenen Rohr (M., DE B., *C. r.* **136**, 238). — Kp_{18}: 295°. α_D: —4° 14′ (2,6125 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm).

Bernsteinsäure-mono-l-bornylester, Mono-[l-bornyl]-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Di-l-bornyl-succinat (s. u.) durch 3-tägiges Erhitzen von l-Borneol mit 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäure auf 130—140° (HALLER, *C. r.* **108**, 411). — Krystallinisch (aus Äther). F: 58°. Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: —35,94° (254 g in 1 Liter Alkohol).

Bernsteinsäure-di-l-bornylester, Di-[l-bornyl]-succinat $C_{24}H_{38}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. — Entspricht krystallographisch der d-Verbindung (S. 79) (MINGUIN, *C. r.* **124**, 87; *Bl.* [3] **27**, 686). F: 83,7° (HALLER, *C. r.* **108**, 411), 83° (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,121 (M., DE B.). Sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther und Äther, weniger in Alkohol und Methylalkohol (H.). $[\alpha]_D$: —42,39° (390 g in 1 Liter Alkohol) (H.). α_D: —1° 22′ (0,392 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm) (M., *C. r.* **140**, 948).

Fumarsäure-mono-l-bornylester, Mono-[l-bornyl]-fumarat $C_{14}H_{20}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Fumarsäure-di-l-bornyl-ester (s. u.) bei 24-stdg. Erhitzen von $2^1/_2$ Mol.-Gew. l-Borneol mit 1 Mol.-Gew. Fumarsäure auf 150—160° (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **91**, 1222). Durch halbseitige Verseifung des Fumarsäure-di-l-bornyl-esters mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd in alkoh.-wäßr. Lösung (MC K., W.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 116,5—117°. Sehr leicht löslich in Chloroform, CCl_4, Äther, Methylalkohol, Alkohol, schwer in Benzol, kaum löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: —48,7° (in Chloroform; c = 6,786); $[\alpha]_D^{15,5}$: —44,8° (in Alkohol; c = 4,0506). — Durch Oxydation mit Permanganat in wäßr. Kaliumcarbonatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes entsteht l-Weinsäure neben Traubensäure.

Fumarsäure-di-l-bornylester, Di-[l-bornyl]-fumarat $C_{24}H_{36}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Fumarsäure mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. l-Borneol auf 150—160° (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **91**, 1219).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (Mc K., W.), 102—105° (MINGUIN, *C. r.* **140**, 948). Sehr leicht löslich in CS_2, CCl_4, Benzol, leicht in Äther, Chloroform, schwer in Eisessig, Petroläther, Aceton, Methylalkohol, unlöslich in Wasser (Mc K., W.). $[\alpha]_D^{19,5}$: —62,1° (in Chloroform; c = 5,2764). $[\alpha]_D^{19,5}$: —57,6° (in Alkohol; c = 1,544) (Mc K., W.). α_D: —1° 42′ (0,392 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm) (MI.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr.-essigsaurer Lösung entsteht wenig l-Weinsäure neben Traubensäure.

Mesaconsäure-mono-l-bornylester $C_{15}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht anscheinend neben einem isomeren Ester, durch 48-stdg. Erhitzen von l-Borneol mit 1 Mol.-Gew. Mesaconsäure im Einschlußrohr auf 135° (HARTWALL, *B.* **35**, 3400). — Säulenförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 116,5°. $[\alpha]_D^{21}$: —45,14° (in Alkohol; p = 15.042).

Citraconsäure-mono-l-bornylester $C_{15}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ und $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzender Ester. *B.* Entsteht neben einem niedriger schmelzenden isomeren Ester (s. u.) durch 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. l-Borneol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Citraconsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 100°; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin (HARTWALL, *B.* **35**, 3399). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150,5°. $[\alpha]_D^{17,5}$: —39,97° (in Alkohol; p = 15,013).

b) Niedrigschmelzender Ester. Viereckige Blätter oder Prismen (aus Ligroin). F: 82,5°. In Ligroin leichter löslich als das hochschmelzende Isomere. $[\alpha]_D^{20}$: —43,44° (in Alkohol; p = 11,579).

Kohlensäure-di-l-bornylester, Di-[l-bornyl]-carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot O)_2CO$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man in eine Toluollösung von l-Borneol-Natrium Dicyan leitet, dann aus der mit Wasser gewaschenen Lösung den Kohlenwasserstoff abdestilliert, den Rückstand zwecks Absublimierung von Borneol auf 100° erhitzt und schließlich mit siedendem Wasser behandelt, wobei l-Bornyl-carbamat in Lösung geht; aus dem Rückstand nimmt siedender Alkohol das Di-l-bornyl-carbonat auf (HALLER, *C. r.* **98**, 578; *Bl.* [2] **41**, 328). Aus l-Borneol-natrium und $COCl_2$ in Toluol (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850). — F: 215—216° (HA.).

Chlorameisensäure-l-bornylester $C_{11}H_{17}O_2Cl = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol mit der Phosgenverbindung des Antipyrins in Toluol (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1976 Anm.). — Kp_{35}: 130°.

Carbamidsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-carbamat $C_{11}H_{19}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Borneol-Natrium und Dicyan usw. s. o. bei Kohlensäure-di-l-bornyl-ester. Entsteht auch durch folgeweise Einw. von Phosgen und Ammoniak auf l-Borneol oder l-Borneol-Natrium (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Monoklin sphenoidisch (WOHLGEMUTH, *C. r.* **96**, 579; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 716). F: 126—127° (HALLER, *C. r.* **96**, 579; *Bl.* [2] **41**, 329), 129° (v. H.). $[\alpha]_D$: —29,9° (in Alkohol) (HA.).

Monothiokohlensäure-O-l-bornylester-amid, „[l-Bornyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Bornyl-xanthogensäure-methylester (s. u.) mit alkoh. Ammoniak (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2477). — Prismen (aus Petroläther). Zeigt Triboluminescenz. F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —18,13° (in Benzol; c = 5,481).

Dithiokohlensäure-O-l-bornylester, [l-Bornyl]-xanthogensäure $C_{11}H_{18}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf die Natriumverbindung des l-Borneols in Xylol; es liefert mit 3%iger Schwefelsäure die freie Säure (TSCH., Ж. **36**, 1030; *C.* **1905** I, 93). — Sehr unbeständiges Öl.

[l-Bornyl]-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf l-bornyl-xanthogensaures Natrium (TSCH., Ж. **36**, 1032; *C.* **1905** I, 93). — Tafeln oder Säulen (aus Essigester, Toluol oder Gemischen beider bei —15° bis +5°). Rhombisch bisphenoidisch (PILIPENKO, Ж. **36**, 1032; *Z. Kr.* **39**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 717). F: 56—57° (TSCH.), 57° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **67**, 281). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Äther, schwer in Alkohol (TSCH.). $[\alpha]_D$: —36,77° (K.), —33,38° (in Benzol; c = 13,00), —41,55° (in Essigester; c = 12,95) (TSCH.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 220—230° unter Bildung von rechtsdrehendem Bornylen (TSCH.; vgl. K.).

[l-Bornyl]-xanthogensäure-äthylester $C_{13}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf l-bornylxanthogensaures Natrium (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1043; *C.* **1905** I, 93). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (ARSCHINOW, Ж. **36**, 1044; *Z. Kr.* **41**, 188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 718). F: 52—53° (TSCH.). $[\alpha]_D$: —32,96° (in Toluol; c = 15,75) (TSCH.).

O-[l-Bornyl]-thiokohlensäure-disulfid, Bis-{[l-bornyl]-xanthogen} $C_{22}H_{34}O_2S_4 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Aus l-bornyl-xanthogensaurem Natrium mit Jod in Benzol oder Äther (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1047; *C.* **1905** I, 93). — Blaßgelbe Nädelchen (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 82—83°. $[\alpha]_D$: —44,12° (in Benzol; c = 10,64) (TSCH., Ж. **36**, 1047). Zeigt anomale Rotationsdispersion: TSCH., *B.* **42**, 2245.

Ester aus l-Borneol und dl-Milchsäure, [dl-Milchsäure]-l-bornylester, [l-Bornyl]-dl-lactat $C_{13}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-Milchsäure mit l-Borneol in Gegenwart von HCl (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1014). — Öl. Kp_{10}: 136°. D_4^{20}: 1,0370. $[\alpha]_D^{20}$: —39,3°.

Ester aus l-Borneol und dl-α-Äthoxy-propionsäure, [dl-α-Äthoxy-propionsäure]-l-bornylester $C_{15}H_{26}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-α-Äthoxy-propionsäure mit l-Borneol (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1019). — Öl. Kp_{10}: 135°. D_4^{20}: 0,9858. $[\alpha]_D^{20}$: —33,2°. — Bei der fraktionierten Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhält man zunächst eine rechtsdrehende, später eine linksdrehende Fraktion von α-Äthoxy-propionsäure.

Ester aus l-Borneol und dl-α-Oxy-buttersäure, [dl-α-Oxy-buttersäure]-l-bornylester $C_{14}H_{24}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch vollständige Veresterung von dl-α-Oxy-buttersäure mit l-Borneol (MC K., TH., *Soc.* **87**, 1016). — Öl. Kp_{17}: 157°. D_4^{20}: 1,0250. $[\alpha]_D^{20}$: —38,3°.

Ester aus l-Borneol und Traubensäure, Traubensäure-di-l-bornylester, Di-[l-bornyl]-racemat $C_{24}H_{38}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen von 20 g wasserfreier Traubensäure mit 70 g l-Borneol auf 120—130° unter zeitweiligem Einleiten von HCl (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **91**, 1221). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 115,5—116°. Leicht löslich in Chloroform, CCl_4, CS_2, Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19,5}$: —38,5° (in Chloroform; c = 3,9608).

Brenztraubensäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-pyruvat $C_{13}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Brenztraubensäure mit 3 Gewichtsteilen l-Borneol auf 100° unter zeitweiligem Einleiten von HCl (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **89**, 691). — Öl. Kp_{18}: 143—144°. $D_4^{19,9}$: 1,0467. $[\alpha]_D^{19,9}$: —52,4°. — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und Verseifung des Reaktionsproduktes erhält man ein Gemisch von d- und l-Milchsäure, das etwas mehr l- als d-Säure enthält (MC K., W.; vgl. KIPPING, *P. Ch. S.* No. 230).

l-Borneol-d-glykuronsäure $C_{16}H_{26}O_7$. *B.* Findet sich im Hundeharn nach Verfütterung von l-Borneol (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 326). — $NaC_{16}H_{25}O_7$. Krystalle mit $1H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. $[\alpha]_D^{20}$: —66,83° (0,7795 g in 15 ccm wäßr. Lösung).

Schwefelsäure-mono-l-bornylester, [l-Bornyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Produkten, wenn man linksdrehendes Terpentinöl mit $^1/_{10}$ Gewichtsteil konz. Schwefelsäure behandelt und das gesamte Reaktionsgemisch im geschlossenen Gefäß mit überschüssigem alkoh. Kali auf 150° erhitzt (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111). — $KC_{10}H_{17}O_4S$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und wäßr. Alkohol, löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D$: —25° (in 50%igem Alkohol; c = 10). In alkal. Lösung beständig; wird beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Säuren in l-Borneol und Schwefelsäure gespalten.

Borsäure-tri-l-bornylester, Tri-[l-bornyl]-borat $C_{30}H_{51}O_3B = B(O\cdot C_{10}H_{17})_3$. *B.* Aus l-Borneol durch Erhitzen mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder einem gemischten Anhydrid der Borsäure und einer organischen Säure (ZIMMER & Co., D. R. P. 188703; *C.* **1906** I, 73). — Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Benzin, Benzol, Äther, fast unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol.

Derivate des dl-Borneols.

(Derivate des d-Borneols s. S. 77 ff., des l-Borneols s. S. **81** ff.)

Chloral-dl-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. Krystalle. F: 55—56° (HALLER, *C. r.* **112**, 145); F: 48°; D_0: 1,254 (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574).

Bromal-dl-borneolat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 79—82° (MINGUIN, *C. r.* **116**, 890). D_0: 1,727 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

Essigsäure-dl-bornylester, dl-Bornyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus gleichen Mengen d- und l-Bornyl-acetat (HALLER, *C. r.* **109**, 29). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —17°.

Bernsteinsäure-mono-dl-bornylester, Mono-dl-bornyl-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Mischen der d- und l-Form (HALLER, *C. r.* **108**, 411). — Krystallinisch. F: 56,5°. Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol.

Bernsteinsäure-di-dl-bornylester, Di-dl-bornyl-succinat $C_{24}H_{38}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus gleichen Mengen d- und l-Verbindung (HALLER, *C. r.* **108**, 411). — Krystallform verschieden von derjenigen der aktiven Verbindungen (MINGUIN, *C. r.* **124**, 88; *Bl.* [3] **27**, 688). F: 82,28° (H.), 82° (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,107 (M., DE B.).

Monothiokohlensäure-O-dl-bornylester-amid, „dl-Bornyl-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus gleichen Mengen der aktiven Verbindungen (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2478). — Prismen. F: 134,5—135,5°. Zeigt keine Triboluminescenz.

dl-Bornyl-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen (TSCH., Ж. **36**, 1037; *C.* **1905** I, 93). — Krystallinisch. F: 28,5—29°. D_4^{20} (flüssig): 1,0923. n_D^{18} (flüssig): 1,54829.

dl-Bornyl-xanthogensäure-äthylester $C_{13}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen (TSCH., Ж. **36**, 1046; *C.* **1905** I, 93). — F: 28—29°. D_4^{20} (flüssig): 1,0709. n_D (flüssig): 1,54396.

O-dl-Bornyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-[dl-bornyl-xanthogen] $C_{22}H_{34}O_2S_4 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen in Äther (TSCH., Ж. **36**, 1047; *C.* **1905** I, 93). — Gelbe Nädelchen. F: 81—82°.

b) ***endo-Camphanol-(2), Isoborneol*** (veraltete Bezeichnungen: Instabiles Camphol, β-Camphol, Isocamphol) $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH_2 \end{array}.$$

Konfigurativ (bezüglich Stellung des hydroxylierten C-Atoms im Kohlenstoff-Skelett) entspricht linksdrehendes (d-) Isoborneol dem d-Campher, rechtsdrehendes (l-) Isoborneol dem l-Campher.

Bildung und Darstellung von d-, l- und dl-Isoborneol.

Isoborneol wird neben Borneol erhalten, wenn man Isobornylchlorid mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Äthylbromid behandelt, die entstandene Magnesiumverbindung durch Einleiten von trocknem Sauerstoff in die äther. Lösung oxydiert und dann mit Wasser zersetzt (HESSE, *B.* **39**, 1136). Ester des Isoborneols entstehen aus Bornylhalogeniden durch Erhitzen mit den entsprechenden Säuren in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel, z. B. $ZnCl_2$; über die verschiedenen Ausführungsformen dieser Reaktion s. bei Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid) (Bd. V, S. 96). Isobornylacetat entsteht auch durch Kochen von Isobornylchlorid mit Eisessig (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 544). — Über die Bildung von Isoborneol neben Borneol aus Campher s. bei Borneol S. 74. Aus d-Campher entsteht linksdrehendes (d-) Isoborneol neben d-Borneol (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 11), aus l-Campher rechtsdrehendes (l-) Isoborneol neben l-Borneol (DE MO., *C. r.* **89**, 101; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 34). Am wenigsten Isoborneol (ca. 17%) bildet sich bei der Reduktion von Campher in Alkohol, am meisten (ca. 47%) bei der Reduktion in Toluol nach BAUBIGNY, während die durch wiederholte Reduktion in Äther nach BECKMANN erhaltenen Produkte einen mittleren Gehalt (ca. 35%) aufweisen (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 38). Bei der Zersetzung des nach BAUBIGNY erhaltenen Gemisches von camphocarbonsaurem und borneolkohlensaurem Natrium durch Wasser bestehen die zuerst ausfallenden Anteile aus rechtsdrehendem Borneol-Isoborneol-Gemisch, während die zuletzt (nach 3-tägigem Stehen) ausfallende, sehr geringfügige Fraktion fast reines linksdrehendes (d-) Isoborneol darstellt (DE MO., *A. ch.* [5] **14**. 23). — Bildung von Isoborneol bezw. Isobornylestern aus Camphen s. bei Camphen, Bd. V. S. 160. Bei der Darstellung von Isobornylacetat durch mehrstündiges Erwärmen von je 100 g Camphen mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g 50%iger Schwefelsäure auf 50° bis 60° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 1; vgl. BERTR., D. R. P. 67255; *Frdl.* **3**, 892) erfolgt weitgehende Racemisierung, so daß das aus dem Acetat durch kurzes Kochen mit alkoh. Alkali erhaltene Isoborneol nahezu inaktiv ist (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 39; *B.* **42**, 491). Wie Camphen liefert auch Tricyclen beim Erwärmen mit Eisessig und H_2SO_4 Isobornylacetat (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 25).

Spaltung von dl-Isoborneol in die aktiven Komponenten. Man stellt aus gewöhnlichem, schwach aktivem Isoborneol (aus Camphen) durch 8-stdg. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 115—120° dl-Isobornylphthalestersäure dar, löst diese in der berechneten Menge Natriumcarbonatlösung und fällt mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. l-Menthylamin-hydrochlorid; aus der Lösung der entstandenen l-Menthylaminsalze in verd. Alkohol krystallisiert zuerst das rechtsdrehende l-Menthylaminsalz der l-Isobornyl-phthalestersäure; daraus erhält man mit warmem Eisessig die rechtsdrehende (l-) Isobornyl-phthalestersäure, welche bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad rechtsdrehendes (l-) Isoborneol liefert (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1978). Aus den alkoh.

Mutterlaugen des l-isobornylphthalestersauren l-Menthylamins stellt man das Cinchoninsalz der linksdrehenden (d-) Isobornylphthalestersäure und aus diesem die freie Phthalestersäure dar; durch Verseifen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad erhält man dann linksdrehendes (d)- Isoborneol (PI., LI.).

Physikalische Eigenschaften von d-, l- und dl-Isoborneol.

Linksdrehendes (d-) Isoborneol. Farnkrautähnlich gruppierte Krystalle (aus Petroläther). Sublimiert beim Erhitzen im offenen Gefäß, ohne zu schmelzen; F: 212° (korr.) (im geschlossenen Rohr) (HALLER, *C. r.* **109**, 188; *A. ch.* [6] **27**, 425); F: 214° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1980). In Petroläther, Äther, Alkohol, Benzol, Toluol leichter löslich als Borneol (H., *C. r.* **109**, 188; *A. ch.* [6] **27**, 425). — $[\alpha]_D^{20}$: −34,2° (in Alkohol, 3 g in 21,6 ccm Lösung) (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 23); $[\alpha]_D^{ca. 16,5}$: −34,34° (in Alkohol, 1,0777 g in 20 ccm Lösung) (P., L.); für c = 7,7 ist $[\alpha]_D^{13-15}$: −33,00° (in Methylalkohol), −32,90° (in Alkohol), −22,94° (in Aceton), −22,72° (in Ligroin), −22,78° (in Essigester), −19,18° (in Benzol), −18,93° (in Toluol), −18,95° (in Xylol oder p-Cymol) (HALLER, *C. r.* **112**, 143; *A. ch.* [6] **27**, 425).

Rechtsdrehendes (l-) Isoborneol. Krystalle (aus Petroläther). F: 214° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1979). — $[\alpha]_D^{15-18}$: +34,02° (in Alkohol; 1,0228 g in 20 ccm Lösung), +21,32° (in Toluol; 2,3034 g in 20 ccm Lösung) (P., L.); $[\alpha]_D$: +33° (in Alkohol), +19° (in Toluol) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 34).

Inaktives (dl-) oder schwach aktives Isoborneol (aus Camphen). Dünne Tafeln (aus Petroläther), biegsam, aber spröder als die Krystalle des Borneols. Hexagonal (TRAUBE, *J. pr.* [2] **49**, 4; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 714). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 2). F: 212° (im geschlossenen Rohr) (BERTR., W.; KONDAKOW, *J. pr.* [2] **65**, 227). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löst sich bei 0° in 4—4$^1/_2$ Tln., bei 20° in 2$^1/_2$ Tln. Ligroin und bei 0° in 2$^1/_2$ Tln., bei 20° in 1$^1/_2$—2 Tln. Benzol (BERTR., WALB., *J. pr.* [2] **49**, 3). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 545. — Aus l-Camphen vom $[\alpha]_D$: −67° mit Eisessig-Schwefelsäure dargestelltes Isoborneol zeigte $[\alpha]_D$: +4,71° (in Alkohol), bezw. +2,88° (in Benzol) (BERTR., W., *J. pr.* [2] **49**, 13); ein Handelsprodukt (aus Camphen): $[\alpha]_D$: −0,8° (in Alkohol) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1978).

Chemisches Verhalten von d-, l- und dl-Isoborneol.

Läßt man ein Gemisch von Isoborneoldampf und überschüssigem Sauerstoff oder Luft bei ca. 180° langsam über Kupferspiralen strömen, so erfolgt teilweise Oxydation zu Campher; außer diesem entsteht Camphen, wenn ein gleiches Gemisch bei ca. 180° über indifferente Füllmasse (Ton) geleitet wird (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 161523; *C.* **1905** II, 419). Oxydation durch Luft in Gegenwart kohlenstoffhaltiger Materialien (Steinkohle, Braunkohle, Torf): DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750. Die Bildung von Camphen bei der Oxydation zu Campher wird vermieden, wenn man Isoborneol bei Gegenwart von Basen mit oxydierend wirkenden Metalloxyden erhitzt (SCHMITZ & Co., D. R. P. 203792; *C.* **1908** II, 1550). Oxydation von Isoborneol zu Campher erfolgt ferner: Durch Einw. von Ozon in Petroläther (in Gegenwart von Wasser) oder in Eisessig (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 161306; *C.* **1905** II, 180); durch $KMnO_4$ in wäßr., also alkalisch werdender Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 157590; *C.* **1905** I, 309); durch Permanganat in wäßr. saurer Lösung (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., D. R. P. 197161; *C.* **1908** I, 1810); durch Einw. von Chlor in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 177290, 177291; *C.* **1906** II, 1790), durch Behandeln mit nitrosen Gasen und Zersetzung des entstandenen Öls mit Wasser (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 182300; *C.* **1907** I, 1294). Auch durch Einw. von Chromsäure in Eisessig auf Isoborneol, sowie durch Erhitzen desselben mit Salpetersäure erhält man Campher (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 29; BERTRAM, WALB., *J. pr.* [2] **49**, 10). Aus linksdrehendem (d-) Isoborneol entsteht bei der Oxydation d-Campher (DE M.; HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 421), aus rechtsdrehendem (l-) Isoborneol l-Campher (HA.; PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1979). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 220° im geschlossenen Rohr entstehen Camphen (Bd. V, S. 156) und ein Isocamphan (Bd. V, S. 103) (SEMMLER, *B.* **33**, 776). — Die Einw. von Chlorwasserstoff auf Isoborneol in alkoh. Lösung führt zur Bildung von Isobornylchlorid (REYCHLER, *B.* **29**, 697). Durch 100-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 100° entsteht die gleiche Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2$ wie aus Borneol (S. 76) (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **68**, 117). Isobornyljodid wird erhalten, wenn man angefeuchtetes Isoborneol bei Wasserbadtemperatur mit Jodwasserstoff sättigt (WAGNER, BRYKNER, *B.* **32**, 2320). Phosphorpentachlorid reagiert mit Isoborneol unter Bildung von Isobornylchlorid (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 546). — Bei 2-wöchigem Kochen mit Natrium in Xylollösung (WAGNER, BRYKNER, Ж. **35**, 537), besser beim Erhitzen mit

Alkalimetallen in indifferenten Lösungsmitteln auf 250—270° oder mit Alkali- oder Erdalkali-alkoholaten auf ca. 290—300° wird Isoborneol in Borneol umgewandelt (SCHMITZ & Co., D. R. P. 212908; *C.* **1909** II, 1392). — Dehydratation des Isoborneols zu Camphen erfolgt: Durch Einw. von P_2O_5 (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 547); durch 1-stdg. Kochen von 300 g mit 200 g Zinkchlorid in 150 g Benzol oder durch mehrstündiges Kochen mit einer Mischung von 1 Gewichtsteil konz. Schwefelsäure mit 2 Gewichtsteilen Wasser (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 8), auch schon durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 61), durch Erhitzen mit Eisessig auf 200° (HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 428). — dl-Isoborneol liefert beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 250—280° Campholsäure neben etwas Campher und Borneol (GUERBET, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 418).

Beim Kochen von Isoborneol mit methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Schwefelsäure entsteht Methyl- bezw. Äthylisobornyläther (BERTR., WALB., *J. pr.* [2] **49**, 9). — Isoborneol verbindet sich mit Chloral und Bromal (HALLER, *C. r.* **112**, 145; BERTR., WALB., *J. pr.* [2] **49**, 6). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäureanhydrid: PANOW, Ж. **35**, 99; *C.* **1903** I, 1128. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure auf 160° wird Isoborneol langsam verestert (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **140**, 95).

Analytisches.

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol. Fügt man zu einem Borneolkryställchen (0,1 g) 3—4 ccm Salpetersäure (D: 1,4) und erwärmt unter Schütteln auf 40° bis 50°, so entwickeln sich reichlich Stickstoffoxyde und die Flüssigkeit färbt sich orange, während Isoborneol ohne Entwicklung von Stickstoffoxyden in Lösung geht (TSCHUGAJEW, *Ch. Z.* **26**, 1224); durch Fällen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird bei Borneol ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Campher, bei Isoborneol ein dickes Öl erhalten (HESSE, *B.* **39**, 1144). Erhitzt man 1/4 g Isoborneol mit 2 ccm einer Mischung von 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 80 Tln. Wasser 1/4—1/2 Stde. auf dem Wasserbad, so trübt sich die Flüssigkeit beim Abkühlen unter Abscheidung des flüssigen Methylisobornyläthers und scheidet bei Zusatz von Wasser ein Öl ab, während bei gleicher Behandlung von Borneol die abgekühlte Lösung klar bleibt und beim Verdünnen krystallisiertes Borneol abscheidet (HESSE).

Zur Bestimmung von Isoborneol neben Borneol kocht man 5 g des Gemisches mit 12,5 g einer Mischung von 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 80 Tln. Methylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbad, fällt mit ca. 60 ccm Wasser, nimmt das Reaktionsprodukt in 15 ccm Xylol auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der Xylollösung den Methoxylgehalt nach ZEISEL; reines Borneol wird unter diesen Bedingungen nur zu ca. 1% methyliert (HESSE, *B.* **39**, 1141).

Derivate des linksdrehenden (d-) Isoborneols.

Chloral-d-isoborneolat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. Zähe, beim Abkühlen nicht krystallisierende Flüssigkeit (HALLER, *C. r.* **112**, 145). $[\alpha]_D$: —56,40° (in Benzol; c = 15,07).

Bromal-d-isoborneolat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. *B.* Aus 10 g linksdrehendem (d-) Isoborneol und 20 g Bromal auf dem Wasserbad (MINGUIN, *C. r.* **116**, 890). — Krystalle. F: 52—55°. $[\alpha]_D$: —53,6° (in Toluol).

Ameisensäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus linksdrehendem (d-) Isoborneol und Ameisensäure (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 239). — Kp_{16}: 103°. α: —3° 10′ (1,1375 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm).

Essigsäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{14}: 106°; α_D: —4° 14′ (1,225 g in 25 ccm Alkohol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

Propionsäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{13}: 150°; α_D: —5° 8′ bezw. —4° 45′ (1,3125 g in 25 ccm Alkohol bezw. Benzol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

n-Buttersäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-n-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{11}: 123°; α_D: —5° 40′ bezw. —5° 4′ (1,400 g in 25 ccm Alkohol bezw. Benzol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

Isobuttersäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14}: 120°; α_D: —5° 20′ bezw. —4° 53′ (1,400 g in 25 ccm Alkohol bezw. Benzol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

n-Valeriansäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 136°; α_D: —5° 56′ bezw. —5° 28′ (1,4875 g in 25 ccm Alkohol bezw. Benzol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

Laurinsäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-laurinat $C_{22}H_{40}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. Kp_{30}: 202°; α_D: −6° bezw. −5° 34′ (2,1 g in 25 ccm Alkohol bezw. Benzol; l = 20 cm) (M., DE B., *C. r.* **136**, 239).

Derivate des rechtsdrehenden (l-) Isoborneols.

Äthyl-l-isobornyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben l-Camphen durch längeres Erhitzen von l-Bornylchlorid mit Kaliumacetat in konz. alkoh. Lösung auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **104**, 695; *Bl.* [2] **47**, 489). — Bleibt bei −50° flüssig. Kp: 205—208°; Kp_{50}: 115—120°. D_0^0: 0,9495. $[\alpha]_D$: +26° 30′. — Oxydation durch Salpetersäure führt zur Bildung von Campher und Oxalsäure. Mit kaltgesättigter Salzsäure entsteht in der Kälte schwach rechtsdrehendes, bei 100° inaktives Isobornylchlorid und Äthylchlorid. Beständig gegen alkoh. Kalilauge.

Ameisensäure-l-isobornylester, [l-Isobornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Entsteht unter teilweiser Racemisierung durch mehrwöchiges Stehen von l-Camphen ($[\alpha]_D$: −80° 37′) mit wasserfreier Ameisensäure (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 170). — D^0: 1,0276. Rechtsdrehend. — Gibt mit alkoh. Kalilauge ein schwach rechtsdrehendes Isoborneol.

Essigsäure-l-isobornylester, [l-Isobornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Erhitzen von l-Camphen ($[\alpha]_D$: −80° 37′) mit 1½ Tln. Eisessig auf dem Wasserbad (LAFONT, *A. ch.* [6] **15**, 149). — Angenehm campherähnlich riechende Flüssigkeit. Siedet gegen 225° unter Zersetzung; Kp_{35}: 123—127°. Erstarrt nicht bei −50°. D_0^0: 1,002. Rechtsdrehend. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge schwach rechtsdrehendes Isoborneol. Reagiert in der Kälte nicht mit trocknem Chlorwasserstoff.

Derivate des dl-Isoborneols.

Methyl-dl-isobornyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 60 g Isoborneol mit 120 g Methylalkohol und 30 g Schwefelsäure (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 9). Aus Camphen durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (HESSE, *B.* **39**, 1138, 1143) oder durch 5-stdg. Erhitzen mit ²/₃ Mol.-Gew. Methyljodid und 4 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 130—140° im geschlossenen Rohr (REYCHLER, *C.* **1907 I**, 1125). — Öl von schwachem, an Camphen erinnerndem Geruch. Kp: 192—193° (B., W.; R.); Kp_{15}: 77° (B., W.). D^{15}: 0,9265 (B., W.); D_4^{18}: 0,9235 (R.). n_D^{18}: 1,46643 (R.). — Gibt mit Bromwasserstoff ein leicht zersetzliches krystallinisches Additionsprodukt (B., W.).

Äthyl-dl-isobornyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 60 g Isoborneol mit 120 g Äthylalkohol und 30 g Schwefelsäure (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 9). Durch mehrstdg. Kochen von Camphen mit alkoh. Schwefelsäure (SEMMLER, *B.* **33**, 3429). — Schwach camphenähnlich riechendes Öl. Kp: ca. 200° (S.), 203—204° (B., W.). D: 0,895 (S.); D^{15}: 0,907 (B., W.). n_D: 1,4589 (S.). — Gibt mit Bromwasserstoff ein leicht zersetzliches, krystallinisches Additionsprodukt (B., W.).

Di-dl-isobornyl-äther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von 1 Tl. konz. Schwefelsäure auf 10 Tle. dl-Camphen unter Kühlung (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* [3] **11**, 902). — Prismen (aus Äther). F: 90—91°; Kp: 322°. — Salpetersäure oxydiert zu dl-Campher. Gibt mit Brom ein leicht wieder in die Komponenten zerfallendes Additionsprodukt. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° entsteht Isobornylchlorid.

Bromal-dl-isoborneolat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 1 Tl. dl-Isoborneol mit 2 Tln. Bromal (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 6). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72°.

Ameisensäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Man trägt 50 g dl-Isoborneol in ein 30° warmes Gemisch von 100 g Ameisensäure (D: 1,22) und 2 g Schwefelsäure ein (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 7; vgl. BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1306). Über Bildung von dl-Isobornyl-formiat aus Camphen s. bei Camphen (Bd. V, S. 160). — Farblose, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von angenehmem, an Baldrian erinnerndem Geruch. Kp_{14}: 100° (B., W.). Kp_{19}: 106° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **65**, 224). D^{15}: 1,017 (B., W.). D_{20}^{20}: 1,0127; D_4^{20}: 1,010 (K.). n_D^{20}: 1,47164 (K.).

Essigsäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 50 g dl-Isoborneol, 100 g Eisessig und 2 g Schwefelsäure bei 40—50° (B., W., *J. pr.* [2] **49**, 7; vgl. B., D. R. P. 80711; *Frdl.* **4**, 1307). Über weitere Bildungsweisen von inaktivem oder schwach drehendem Isobornylacetat s. bei Isoborneol, S. 86, ferner bei Camphen, Bd. V, S. 160 und bei Bornylchlorid, Bd. V, S. 96. — Nach Baldrian riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht in Kältemischung; Kp_{13}: 107° (B., W.). Kp_{15}: 106—107° (B.); Kp_{12}: 102° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **65**, 225). D^{15}: 0,9905 (B., W.); D_{20}^{20}: 0,9858; D_4^{20}: 0,9841; n_D: 1,46494 (K.). — Bei der Einw. von Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, entsteht Campher

(Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 158717; C. 1905 I, 841). — Verwendung als Campherersatzmittel bei der Herstellung von Zelluloid: CLAESSEN, D. R. P. 172941; C. 1906 II, 736.

Isobuttersäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Camphen und Isobuttersäure in Gegenwart von Zinkchlorid bei ca. 50° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 65, 226). Durch Erhitzen von Bornylchlorid mit Isobuttersäure und Zink-, Kupfer- oder Eisenisobutyrat (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 184635; C. 1907 II, 434). — Dickes, nach Baldrian riechendes Öl. Kp_{13}: 132—133° (K.). D_{20}^{20}: 0,9628; D_4^{20}: 0,9611 (K.). n_D: 1,46276 (K.).

Isovaleriansäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Camphen und Isovaleriansäure in Gegenwart von Zinkchlorid bei ca. 50° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 65, 226). Siehe a. bei Isoborneol, S. 86. — Dickes Öl von Baldriangeruch. Kp_{13}: 132—133° (K.). D_{20}^{20}: 0,9523; D_4^{20}: 0,9506 (K.). n_D: 1,46038 (K.). Findet als „Gynoval" therapeutische Verwendung (C. 1909 II, 1584).

α-Brom-isovaleriansäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-α-brom-isovalerianat $C_{15}H_{25}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoborneol und α-Brom-isovaleriansäurechlorid oder aus Isoborneol und α-Brom-isovaleriansäure in Gegenwart von Mineralsäure; ferner aus Camphen und Bromisovaleriansäure in Gegenwart von Mineralsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 205263; C. 1909 I. 414). Aus Isovaleriansäure-dl-isobornylester durch Bromieren (Chem. Fabr. SCHERING; D. R. P. 205264; C. 1909 I, 415). — Flüssig. Kp_3: 160°. Unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-mono-dl-isobornylester, Mono-dl-isobornyl-oxalat $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Neben Oxalsäure-di-dl-isobornyl-ester (s. u.) aus Camphen und wasserfreier Oxalsäure (BASLER & Co., D. R. P. 193301; C. 1908 I, 998). — Öl. — Zerfällt beim Destillieren mit Wasserdampf in Camphen und Oxalsäure. Bei der Verseifung mit Alkalihydroxyden in der Kälte oder beim Kochen mit wäßr. Kalkhydrat oder Barythydrat entsteht Isoborneol.

Oxalsäure-di-dl-isobornylester, Di-dl-isobornyl-oxalat $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. — Farblose geruchlose Nädelchen (aus Alkohol). F: 113° bis 114° (BASLER & Co., D. R. P. 193301; C. 1908 I, 998). — Bei der Verseifung mit Natronlauge, Barythydrat oder Kalkmilch entsteht Isoborneol.

Bernsteinsäure-mono-dl-isobornylester, Mono-dl-isobornyl-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Diisobornylester (s. u.) beim Erhitzen von Isoborneol und Bernsteinsäureanhydrid im Autoklaven auf 120—125° (BECKMANN, *B.* 42, 489). — Sauer schmeckendes Öl, dessen Geruch an Isoborneol erinnert. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum.

Bernsteinsäure-di-dl-isobornylester, Di-dl-isobornyl-succinat $C_{24}H_{38}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. Besitzt campherartige Konsistenz. F: 37° (BE., *B.* 42, 489).

c) Derivate des ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad\ \ |\ \ C(CH_3)_2\ \ | \\ H_2C-CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

, von denen es unbestimmt ist, ob sie sterisch dem Borneol (S. 73) oder dem Isoborneol (S. 86) entsprechen.

Camphanthiol-(2), Thioborneol $C_{10}H_{18}S$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)-CH\cdot SH \\ \quad\ \ |\ \ C(CH_3)_2\ \ | \\ H_2C\cdot CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

. Sterische Einheitlichkeit der Präparate fraglich.

a) Präparat von Wuyts. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das durch allmähliches Erhitzen von 20 g Campher mit 20 g festem Schwefelammonium und 8 ccm Alkohol auf 150° erhältliche Produkt unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert oder in ätherischer Lösung mit Zinkpulver und verd. Salzsäure durchschüttelt (WUYTS, *B.* 36, 869). — Weiße campherartige Masse von nicht unangenehmem Geruch. F: 61—62°. Kp_{15}: 98°; Kp_{760}: 224—225° (korr.). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +21° 5′ (in Essigester; c = 3,64). — Wird von den Dämpfen rauchender Salpetersäure unter Rotfärbung rasch verflüssigt. — $Pb(C_{10}H_{17}S)_2$. Gelbes Pulver; zersetzt sich von 290° ab. Unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Äther, Benzol, leichter in Chloroform. — $Hg(C_{10}H_{17}S)_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5—147°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol.

b) Präparat von Rimini. *B.* Aus Thiocampher in Äther mit Aluminiumamalgam (RIMINI, *G.* 39 II, 208). — Campherähnlich riechende Masse. F: 112°. — $Hg(C_{10}H_{17}S)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

c) Präparat von Borsche, Lange. *B.* Aus der Magnesiumverbindung eines Pinenhydrochlorids (aus französischem Terpentinöl) durch Einw. von Schwefel in Äther und Zer-

setzung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure oder aus Camphan-sulfobromid-(2) (dargestellt durch Überführung obiger Magnesiumverbindung in Camphan-sulfinsäure-(2) mit SO_2 und Bromierung der Sulfinsäure) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2351). — Schwach campher- und mercaptanartig riechende weiße Krystallmasse (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 50°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. — Leicht löslich in Alkalilauge. Oxydiert sich an der Luft zu Dibornyldisulfid. — $C_{10}H_{17}\cdot S\cdot HgCl$. Weißes Pulver. Zersetzt sich über 300°, ohne zu schmelzen; unlöslich in Alkohol. — $Ph(C_{10}H_{17}S)_2$. Gelbe Kryställchen.

d) Präparat von Houben, Doescher. *B.* Bei der Einw. von Schwefel, gelöst in Toluol, auf die aus Pinen-hydrochlorid und Magnesium in Äther entstehende Magnesiumverbindung (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **39**, 3506). — Weiße Blättchen. F: 63°. $Kp_{12.5}$: 94° bis 95°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Dibornyldisulfid.

Methyl-bornyl-sulfid $C_{11}H_{20}S = C_{10}H_{17}\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt die Magnesiumverbindung aus Pinen-hydrochlorid und Magnesium in Äther mit Schwefel und erwärmt das Reaktionsgemisch mit Methyljodid (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2352). — Gelbliches Öl von widerlichem Geruch. Kp_{16}: 110—115°.

Methyl-bornyl-sulfon $C_{11}H_{20}O_2S = C_{10}H_{17}\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylsulfinsäure, CH_3I und Natriumäthylat in Alkohol (B., L., *B.* **39**, 2349). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°.

Dimethyl-bornyl-sulfoniumhydroxyd $C_{12}H_{24}OS = C_{10}H_{17}\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-bornyl-sulfid mit Methyljodid und Wasser auf dem Wasserbad; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (B., L., *B.* **39**, 2353). — Blättchen. F: 140—141°. Hygroskopisch. Stark alkalisch. — Salze. $C_{12}H_{23}S\cdot I$. Platten (aus Wasser). F: 148° bis 148,5°. — $2C_{12}H_{23}S\cdot Cl + PtCl_4$. Braune kugelige Krystallaggregate. F: 142—143°.

Dibornyldisulfid $C_{20}H_{34}S_2 = C_{10}H_{17}\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_{17}$.

a) Präparat von Wuyts. *B.* Wird neben Thioborneol und Thiocampher erhalten, wenn man das durch allmähliches Erhitzen von 20 g Campher mit 20 g festem Schwefelammonium und 8 ccm Alkohol auf 150° entstandene Produkt unter gewöhnlichem Druck destilliert, und bleibt dann beim Erhitzen des Gemisches auf 150° unter 15 mm Druck zurück (W., *B.* **36**, 865). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°.

b) Präparat von Houben, Doescher. *B.* Aus dem Thioborneol von HOUBEN, DOESCHER (s. o.) bei gelindem Erwärmen mit Chromsäurelösung (H., D., *B.* **39**, 3507). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Zerfällt beim Erhitzen z. T. in Thioborneol und Thiocampher.

c) Präparat von Borsche, Lange. *B.* Aus dem Thioborneol von BORSCHE, LANGE (s. o.) an der Luft (B., L., *B.* **39**, 2352). — Krystallflocken (aus verd. Alkohol). F: 121°.

44. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)*** $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)_2 \\ \quad | \quad\ CH_2 \quad | \\ H_2C-CH-C(CH_3)\cdot OH \end{array}.$$

a) ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3) aus Camphenilon, Methylcamphenilol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Man behandelt dl-Camphenilon (Syst. No. 616) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und zersetzt das entstandene krystallinische Additionsprodukt mit Wasser (WAGNER, MOYCHO, ZIENKOWSKI, *B.* **37**, 1037; M., Z., *A.* **340**, 58). — Angenehm riechende Krystalle (aus Ligroin). F: 117,5—118°; siedet unter geringer Zersetzung bei 204° bis 206°; sublimiert beim Erhitzen im Vakuum; flüchtig mit Wasserdampf (W., M., Z.). — Wird in der Kälte durch CrO_3 in Eisessig kaum angegriffen; beim Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man neben anderen Produkten geringe Mengen Campher (M., Z., *B.* **38**, 2462). Methylcamphenilol wird durch 2-stdg. Kochen mit 20%iger Schwefelsäure glatt zu Camphen dehydratisiert (M., Z., *A.* **340**, 61). Durch Erwärmen mit Eisessig und etwas 50%iger Schwefelsäure und Destillation des erhaltenen Produktes im Vakuum erhält man Camphen, Isobornylacetat und nur wenig Methylcamphenilylacetat (W., M., Z.). Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure auf 140—150° gibt Methylcamphenilol zunächst dl-Camphen, das bei weiterem Erhitzen mit Brenztraubensäure den Ester des Isoborneols bildet (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **140**, 94).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylcamphenilol und Essigsäureanhydrid bei 60° (M., Z., *A.* **340**, 60). — Kp_{14}: 103—105°; Kp_{10}: 96—98°.

b) Derivate eines ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(3)*** $C_{10}H_{18}O$, von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch dem Methylcamphenilol oder einem Stereoisomeren entsprechen.

3^1-Chlor-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenglykolchlorhydrin $C_{10}H_{17}OCl$ = $H_2C—CH—C(CH_3)_2$ | CH_2 | $H_2C—CH—C(OH)·CH_2Cl$.

B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Camphen (SLAWIŃSKI, *C.* **1906** I, 137). — Krystallinisch, leicht löslich in Methylalkohol. — Geht beim Kochen mit $20^0/_0$iger Kalilauge in eine flüssige Verbindung über, aus der durch Schütteln mit Natriumdisulfitlösung die Disulfitverbindung des Isocamphenilanaldehyds (Syst. No. 618) entsteht. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Acetat $C_{10}H_{16}Cl(O·CO·CH_3)$ (s. u.).

Acetat des Camphenglykolchlorhydrins $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{16}Cl(O·CO·CH_3)$. *B.* Aus dem bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Camphen neben anderen Produkten entstehenden Gemisch von Camphenglykolchlorhydrin (s. o.) und der Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 139—140° (Bd. V, S. 104) durch 6-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (S., *C.* **1906** I, 137). Aus der Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 139—140° auch durch Einw. von Silberacetat bei Zimmertemperatur. — F: 52,5°. — Liefert beim Verseifen ein Oxyd $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 2364).

45. ***2.2-Dimethyl-3-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphenilylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C—CH—C(CH_3)_2$ | CH_2 | $H_2C—CH—CH·CH_2·OH$.

B. Aus Camphenilanaldehyd (Syst. No. 618) oder aus dem Acetat seiner Enol-Form (S. 100) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **42**, 964). — Schmilzt unscharf bei 58—60°. Kp_{10}: 105—106°. — Gibt mit PCl_5 in Petroläther Camphenilylchlorid.

46. ***Camphenhydrat*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}·OH$. *B.* Durch Behandeln von Camphenhydrochlorid mit Kalkmilch bei 50—80° (ASCHAN, *B.* **41**, 1092). — Eigentümlich schimmel- und menthol-ähnlich riechende Krystalle. F: 150—151°. Kp: 205°. Leicht löslich in nicht wäßr. Lösungsmitteln. — Bei der Destillation größerer Mengen spaltet sich zuweilen Wasser ab unter Bildung von Camphen. Camphen entsteht auch durch Schütteln mit warmen verd. Mineralsäuren, durch Kochen mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

47. ***Dihydroteresantalol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}·OH$. *B.* Durch Reduktion des aus Teresantalol (S. 100) und HCl in Methylalkohol entstehenden Chlordihydroteresantalols (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3105). Durch Reduktion von Dihydroteresantalsäuremethylester $C_{11}H_{18}O_2$ (Syst. No. 894) (S., B.). — F: 171°. Gibt durch Einw. von PCl_5 Dihydroteresantalylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (Bd. V, S. 98).

48. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}·OH$ ***von unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Kornfuselöl; 1 kg äthylalkoholfreies Fuselöl lieferte 0,48 g (K. WINDISCH, *Arbb. Kais. Gesundh.-Amt* **8**, 225). — Besitzt sehr starken, anhaftenden Geruch. $Kp_{758,4}$: 206—210°. $D_{15,5}^{15,5}$: 0,9302. Brechung: W.

7. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexen-(2) (?), „Dehydromenthylcarbinol“*** $C_{11}H_{20}O = CH_3·HC<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ C(CH_2·OH):CH\end{matrix}>CH·CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus 1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3) vom Schmelzpunkt 76—78° durch Erhitzen mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385). — Nach Anis riechendes Öl. Kp_{18}: 99—101°. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexan reduziert.

2. ***1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3·HC<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ C(CH_3)(OH)·CH_2\end{matrix}>CH·C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocarvon und Methylmagnesiumjodid in Äther (RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1400). — Bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{13,5}$: 102—103°. D^{20}: 0,9230. n_D^{20}: 1,4779. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure 1.2-Dimethyl-4-[methoäthylol-(4^1)]-cyclohexanol-(2). Beim Erhitzen mit Phthalsäure, P_2O_5 oder $ZnCl_2$ entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 167—168). Mit Ferricyanwasserstoffsäure entsteht eine weiße krystallinische Verbindung.

3. ***1.5-Dimethyl-2-methoäthenyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3·HC<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ CH_2·C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH·C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem Isopulegon (Ge-

misch von α- und β-Isopulegon ?) und Methylmagnesiumjodid (RUPE, EBERT, *B.* **41**, 2068; EBERT, *C.* **1909** I, 21). — Nach Geraniol riechendes Öl. Kp_{12}: 93—94°. D^{20}: 0,9108. n_D^{20}: 1,4699. $[\alpha]_D^{20}$: +19,54°. — Das Acetylderivat liefert bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 168, No. 10).

4. ***4-Äthyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Äthylsabinaketol*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C—CH_2—C·CH(CH_3)_2$ / $C_2H_5·(HO)C—CH—CH_2$.

B. Aus Äthylmagnesiumjodid und linksdrehendem Sabinaketon (WALLACH, *A.* **357**, 66). — Siedet im Vakuum bei 100—104°. — Liefert beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure 1-Äthyl-4-methoäthyl-cyclohexandiol-(1.4). Mit Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht 1.4-Dichlor-1-äthyl-4-isopropyl-cyclohexan.

5. ***3.4-Dimethyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Homothujylalkohol*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3·(HO)C—CH_2—C·CH(CH_3)_2$ / $CH_3·CH—CH—CH_2$.

a) Fester Homothujylalkohol $C_{11}H_{20}O$. *B.* Aus rechtsdrehendem β-Thujon und Methylmagnesiumjodid, neben dem flüssigen Alkohol (s. u.) (WALLACH, *A.* **360**, 93; THOMSON, *Soc.* **97**, 1509). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 84° (W.; TH.). $[\alpha]_D^{15,5}$: —30,5° (in Äther; p = 4,058); $[\alpha]_D^{13}$: —26,0° (in Methylalkohol; p = 4,191) (TH.). — Bleibt bei tagelangem Schütteln mit verd. Schwefelsäure unverändert (W.; TH.). Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (TH.).

b) Flüssiger Homothujylalkohol $C_{11}H_{20}O$. *B.* s. o. — Kp: 204° (TH.). $[\alpha]_D^{14}$: +35,9° (in Äther; p = 5,226); $[\alpha]_D^{13}$: +33,4° (in Methylalkohol; p = 5,077) (TH.). — Bleibt bei tagelangem Schütteln mit verd. Schwefelsäure unverändert (W.; TH.). Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (TH.).

6. ***6.6-Dimethyl-2-äthyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Äthylnopinol*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C—C(OH)(C_2H_5)—CH$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$.

B. Aus rechtsdrehendem Nopinon und Äthylmagnesiumjodid (WALLACH, *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 59). — Krystalle. F: 43—45°; Kp: 219—223° (W., *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 59). — Spaltet beim Erwärmen mit Ameisensäure Wasser ab unter Bildung homologer Terpene (W., *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 59). Beim Behandeln mit Eisessig-Halogenwasserstoff entstehen krystallisierte Verbindungen $C_{11}H_{20}Hlg_2$ neben flüssigen Verbindungen (W., *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 60). Liefert beim Schütteln mit 3%iger Schwefelsäure zunächst 1-Äthyl-4-[methoäthylol-(4^1)]-cyclohexen-(1) (Kp: 226—227°), dann langsam 1-Äthyl-4-[methoäthylol-(4^1)]-cyclohexanol-(1) (W., *A.* **360**, 91).

7. ***1.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2). α-Methyl-fenchol. Homofenchylalkohol*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C—C(CH_3)—C(CH_3)·OH$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$.

B. Aus d-Fenchon durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, *B.* **34**, 2883; WALLACH, WIENHAUS, *A.* **353**, 219). — F: 61°; Kp: 215—216° (WA., WIE.). Außerordentlich löslich in allen organischen Lösungsmitteln (WA., WIE.). $[\alpha]_D^{20}$: +1,725° (in Äther; p = 54,69) (WA., WIE.). — Liefert beim Erwärmen mit $KHSO_4$ auf 160° „Homofenchen" $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 168) (WA., WIE.; vgl. ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 3256).

8. ***1.2.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2). 2-Methyl-camphanol-(2), 2-Methyl-borneol, Homoborneol*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C—C(CH_3)—C(CH_3)·OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH_2$.

B. Aus d-Campher und Methylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* **34**, 2883; WALLACH, WIENHAUS, *A.* **353**, 224). — Krystalle. F: 154—156° (Z.). Siedet unter geringer Wasserabspaltung bei ca. 193° (Z.). Sublimiert äußerst leicht (Z.). $[\alpha]_D$: +30,79° (in Alkohol) (Z.). — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ „Homocamphen" $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 168) (WA., WIE.).

9. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptan (?), „Camphylcarbinol"*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C—C(CH_3)—CH_2$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH·CH_2·OH$ (?).

B. Aus „Dehydrocamphylcarbinol" $C_{11}H_{18}O$ (S. 102) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385). — Nadeln. F: 62—64°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

8. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexanol-(5)*** $C_{12}H_{22}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)-CH_2}{C(CH_3)_2-CH_2}>CH\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.1-Dimethyl-3-metho-propenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium und Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3447). — Kp_{12}: 122—123°. D_4^{18}: 0,8920. n_D^{18}: 1,4698. — Liefert beim Erwärmen mit P_2O_5 Dimethylmethopropenylcyclohexen (Bd. V, S. 169). Addiert 1 Mol.-Gew. Brom. Das Acetat siedet bei 244—247°.

2. ***1.1.2-Trimethyl-3-[3²-metho-propylol-(3²)]-cyclopenten-(2), Dimethyl-β-campholenol*** $C_{12}H_{22}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C—CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Campholensäuremethylester und Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von Äther (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 461). — Flüssig. Kp: 218—220°; Kp_{23}: 110—112°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. D^0: 0,9116; D^{16}: 0,8996. n_D^{16}: 1,47220. — Liefert beim Destillieren mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck 1.1.2-Trimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclopenten-(2) (Bd. V, S. 169), beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch dieses Kohlenwasserstoffs mit einem Oxyd.

Acetat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{12}H_{21}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Zersetzung des Produktes der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf β-Campholensäuremethylester mit Essigsäureanhydrid (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 462). — Flüssig. Kp_{19}: 118—122°. D^0: 0,9387; D^{16}: 0,9266. n_D^{16}: 1,46459. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von 1.1.2-Trimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclopenten-(2).

3. ***1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(1), 1-Oxy-dicyclohexyl*** $C_{12}H_{22}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C(OH)\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Cyclohexanon und Cyclohexylmagnesiumchlorid, neben viel Cyclohexen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 76; *A. ch.* [8] **10**, 547). — Weiße Blättchen. F: 51°. Kp_{20}: 148° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160°, ebenso bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Phenylisocyanat in einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (Bd. V, S. 169, No. 3) über.

4. ***1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2), 2-Oxy-dicyclohexyl*** $C_{12}H_{22}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2——CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH_2$ [1]). *B.* Durch Reduktion von 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (WALLACH, *B.* **40**, 70). — F: 30—31°. Kp: 265—270°. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure Dicyclohexyl.

5. ***1.4-Bis-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Isopropylsabinaketol*** $C_{12}H_{22}O$ =
$$\begin{array}{l} H_2C — CH_2 — C\cdot CH(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2CH\cdot C(OH)—CH—CH_2 \end{array}$$
B. Aus linksdrehendem Sabinaketon und Isopropylmagnesiumjodid (WALLACH, *A.* **362**, 283). — Dickes, terpineolartig riechendes Öl. Kp_{14}: 102—107°. — Geht beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure sehr langsam in 1.4-Bis-methoäthyl-cyclohexandiol-(1.4) über. Gibt in Eisessig mit HCl sehr leicht 1.4-Dichlor-1.4-bis-methoäthyl-cyclohexan.

6. ***6.6-Dimethyl-2-propyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Propylnopinol*** $C_{12}H_{22}O$ =
$$\begin{array}{l} H_2C—C(OH)(C_3H_7)—CH \\ \quad CH_2 \\ H_2C—CH——C(CH_3)_2 \end{array}.$$
B. Aus rechtsdrehendem Nopinon und Propylmagnesiumjodid (WALLACH, *A.* **357**, 63). — Kp: ca. 229—235°. — Gibt beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure ein nicht erstarrendes Terpin, das mit Eisessig-Chlorwasserstoff ein gut krystallisierendes Bis-hydrochlorid liefert.

7. ***1.3.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3.3-Dimethyl-camphanol-(2), 3.3-Dimethyl-borneol*** $C_{12}H_{22}O$ =
$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH \\ \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH——C(CH_3)_2 \end{array}.$$
(Wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Stereoisomeren). *B.* Durch Reduktion von α.α-Dimethyl-

---

1) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WALLACH (*A.* **381**, 97) als ungesättigter Alkohol $C_{12}H_{20}O$ formuliert.

campher mit Natrium und absol. Alkohol (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1646). — Flüssig. Krystalle, die teils bei 18—20°, teils bei 28—30° schmelzen. Kp_{13}: 109—111°. $[\alpha]_D^{18}$: +32,4°. Riecht nach Borneol.

8. ***Dihydrobicycloeksantalol*** $C_{12}H_{22}O$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1723. — *B.* Durch Aufträufeln einer Lösung von Dihydrobicycloeksantalsäuremethylester $C_{13}H_{22}O_2$ (Syst. No. 894) in absol. Alkohol auf erwärmtes Natrium (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1145; S., *B.* **43**, 1723). Durch Reduktion von Hydrochloreksantalsäuremethylester $C_{13}H_{21}O_2Cl$ (Syst. No. 894) mit Natrium und Alkohol (S., *B.* **41**, 1492). — Kp_{10}: 130—132°; D^{20}: 0,9689; n_D: 1,48905 (S., *B.* **43**, 1723, 4056).

9. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-3-[propen-(3²)-yl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{13}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - - - - CH_2}{CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthon in Äther durch Behandlung mit Allyljodid in Gegenwart von Zink (SAIZEW, Ж. **41**, 105; *C.* **1909** I, 1402) oder mit Allylbromid in Gegenwart von Magnesium (JAWORSKI, Ж. **40**, 1746; *C.* **1909 I**, 856; *B.* **42**, 437). — Kp_{22}: 130° (J.); Kp: 245—250° (S.).

2. ***Dicyclohexyl-carbinol*** $C_{13}H_{24}O = \left[H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\right]_2CH(OH)$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Ameisensäureäthylester (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 540). — Blättchen von fruchtartigem Geruch (aus Alkohol). F: 63°. Kp_{20}: 166°. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Cyclohexylmethylen-cyclohexan (Bd. V, S. 170).

3. ***1-Methyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{13}H_{24}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - - CH_2}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>C(OH)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Cyclohexylmagnesiumchlorid (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 119). — Kp_{30}: 146—147° (Zers.). D^0: 0,978; D^{18}: 0,969. n_D^{18}: 1,501. — Liefert mit $ZnCl_2$ einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{22}$ (Bd. V, S. 170, No. 3).

4. ***1-Methyl-4-cyclohexyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{13}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Cyclohexylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 563). — Krystalle von aromatischem Geruch. F: 84,5°. Kp_{15}: 144° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{22}$ (Bd. V, S. 170, No. 4).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-propyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Propyl-camphanol-(2). 3-Propyl-borneol*** $C_{13}H_{24}O$ =

```
H2C—C(CH3)—CH·OH
 |   C(CH3)2   |
H2C—CH———CH·CH2·CH2·CH3
```

B. Durch 24-stdg. Erhitzen von d-Campher mit einer Lösung von Natrium in Propylalkohol auf 220—230°, neben anderen Produkten (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1312). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 61°. $[\alpha]_D$: +12,5°.

Acetat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{13}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssig. Erstarrt gegen 0°. Kp_{10}: 120° (H., M.).

10. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{26}O$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-3-[3²-ätho-butylol-(3²)]-cyclopenten-(2), Diäthyl-β-campholenol*** $C_{14}H_{26}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C——CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Campholensäuremethylester nach GRIGNARD (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 463). — Flüssig. Kp_{28}: 144—148°. D^0: 0,9250; D^{19}: 0,9113. n_D^{19}: 1,47730.

Acetat $C_{16}H_{28}O_2 = C_{14}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssig. Zersetzt sich beim Destillieren unter 14 mm Druck (B., *Bl.* [3] **31**, 464).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3²-metho-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Isobutyl-camphanol-(2), 3-Isobutyl-borneol*** $C_{14}H_{26}O$ =

```
H2C—C(CH3)—CH·OH
 |   C(CH3)2   |
H2C—CH———CH·CH2·CH(CH3)2
```

B. Durch 24-stdg. Erhitzen von 150 g d-Campher mit einer Lösung von 23 g Natrium in Isobutylalkohol auf 220—230°, neben anderen Produkten (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1309).

— Krystalle (aus Methylalkohol). F: 55°. $[\alpha]_D$: +20,7° (in Alkohol). — Wird in Benzollösung durch Schütteln mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung zu 3-Isobutyl-campher oxydiert.

Acetat $C_{16}H_{28}O_2 = C_{14}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp_{20}: 135° (H., M., *C. r.* **142**, 1310).

11. Chaulmoograalkohol $C_{18}H_{34}O = \begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_2\cdot OH$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ \end{matrix}\!>C\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_2\cdot OH$ (H_2C——CH_2). Zur Konstitution vgl. BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 557. — *B.* Aus Chaulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (Syst. No. 894) durch Behandlung mit Natrium und Amylalkohol (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 856). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 36° (P., G.). $[\alpha]_D$: +58,4° (5,48 g in 100 ccm Chloroform) (P., G.).

12. Alkohol $C_{35}H_{68}O = C_{35}H_{67}\cdot OH$ **von unbekannter Konstitution.** *V.* In der Rinde von Olea europaea L. (POWER, TUTIN, *Soc.* **93**, 910, 913). — Nadeln (aus Essigester). F: 70°. Bildet eine unlösliche Natriumverbindung. Addiert kein Brom.

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. 1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\!>C(CH_3)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{12}OCl_2 = \begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\!>C(CH_3)\cdot OH$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) auf Methylmagnesiumjodid in absol.-äther. Lösung unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit (AUWERS, KEIL, *B.* **36**, 1868), neben einem bei 65° schmelzenden Stereoisomeren (AU., HESSENLAND, *A.* **352**, 274). — Nadeln (aus gewöhnlichem Petroläther). F: 96° (AU., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin (AU., K.). — Sehr unbeständig; zersetzt sich im Verlauf weniger Tage unter Abspaltung von Wasser (AU., K., *B.* **36**, 1862). Erwärmt man die Verbindung längere Zeit im Wasserstoffstrom auf 45°, so entsteht 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5), das oberhalb 45° in 1-Methyl-4-[β.β-dichlor-äthyl]-benzol übergeht (AU., K., *B.* **36**, 3902; AU., HESSENLAND, *A.* **352**, 275; vgl. AU., *B.* **38**, 1697). Auch bei der Einw. von Phenylisocyanat und bei Versuchen zur Acylierung tritt Wasserabspaltung ein (AU., K., *B.* **36**, 1863).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. bei dem hochschmelzenden Isomeren. — Krystalle (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 65°. — Zeigt das gleiche Verhalten wie das bei 96° schmelzende Stereoisomere (AUWERS, HESSENLAND, *A.* **352**, 274).

1¹.1¹.1¹-Trichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{11}OCl_3 = \begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\!>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid (ZINCKE, SCHWABE, *B.* **41**, 899). — Krystallisiert beim Abdunsten der äther. Lösung in Blättchen vom Schmelzpunkt 50—60°; eine andere [stereoisomere ?] Form erhält man aus Benzin: kleine Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 131—132°. — Leicht löslich in den meisten Solvenzien, schwerer nur in Benzin. Unlöslich in Alkali. — Wandelt sich selbst bei 0° unter Erwärmung in 1-Methyl-4-[β.β.β-trichlor-äthyl]-benzol um. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dimethyl-benzoesäure. Mit Brom entstehen, je nach den Bedingungen, die Verbindungen $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH=CBr\\CH=CBr\end{matrix}\!>C:CH_2$ (?), $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}$ (?) und $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH=CBr\\CH=CBr\end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH_2Br\\Br\end{matrix}$ (?).

2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***1-Methylol-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.3 oder 1.4), p-Menthadien-(1.3 oder 1.4)-ol-(7). Dihydrocuminalkohol*** $C_{10}H_{16}O = HO\cdot CH_2\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH-CH\end{matrix}\!>C\cdot$

$CH(CH_3)_2$ oder $HO\cdot CH_2\cdot C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH\cdot CH_2}>C\cdot CH(CH_3)_2$ oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. II [Leipzig 1906], S. 289; WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 93. — *B.* Durch Erwärmen von Sabinenglykol mit sehr verd. Säuren (S., *B.* **33**, 1465; vgl. W., *A.* **360**, 95). — Öl. Kp: ca. 242°; D: 0,9572; n_D: 1,5018 (S.). — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure Cuminaldehyd (S.).

2. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(3), p-Menthadien-(1.4(8))-ol-(3)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH_2 — CH_2\\CH\cdot CH(OH)}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 500 g Citral mit 2 kg Essigester und 500 g 50%iger Schwefelsäure, bis man ein homogenes Gemisch erhält, neutralisiert mit Soda, destilliert den Essigester ab und unterwirft das Reaktionsprodukt nochmals der gleichen Behandlung (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 409). — Angenehm nach Orangen und Bergamott riechendes Öl. Kp_{12}: 96—97°. D: 0,94612. n_D^{15}: 1,397 [1]). — Geht bei Einw. von wasserabspaltenden Mitteln in p-Cymol über.

3. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(2)-ol-(3), p-Menthadien-(2.4(8))-ol-(3), enol-Form des Pulegons*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\CH:C(OH)}>C:C(CH_3)_2$.

Äthyläther $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem Pulegon, Orthoameisenester und 1 Tropfen Schwefelsäure (ARBUSOW, Ж. **40**, 646; *C.* **1908 II**, 1340). — Nach Pulegon riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 97—97,5°. D_0^{20}: 0,9047. — Liefert beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure Pulegon und Alkohol.

4. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-ol-(6), p-Menthadien-(1.8(9))-ol-(6), Carveol*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH — CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Siehe auch No. 5.

a) ***Optisch aktives Carveol*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH — CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bromcarveolmethyläther (s. u.) mit absol. Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* **281**, 132). — Flüssig. Kp: 210° bis 212°. D^{18}: 0,9065; n_D^{18}: 1,47586. Optisch aktiv. — Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht inaktives Carvon.

9-Brom-p-menthadien-(1.8(9))-ol-(6)-methyläther, Bromcarveol-methyläther $C_{11}H_{17}OBr = CH_3\cdot C<\substack{CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\\CH — CH_2}>CH\cdot C(CH_2):CHBr$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **324**, 86. — *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 100 g Limonentetrabromid mit der Lösung von 15 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol (WALLACH, *A.* **281**, 129). — Flüssig. Kp_{14}: 137—140°. D^{18}: 1,251. n_D^{18}: 1,51963. — Beim Kochen mit Alkohol und Natrium entsteht Carveolmethyläther. Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht Dipententetrabromid.

b) ***Optisch inaktives Carveol*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH — CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.8-Tribrom-p-menthan (aus inaktivem α-Terpineol) (Bd. V, S. 52) durch Erwärmen mit überschüssiger Natriummethylatlösung (WALLACH, *A.* **281**, 141). — Kp: 208—212°. D^{20}: 0,911. n_D: 1,4841.

5. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-ol-(6) (?) aus Limonen, Limonenol*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH — CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (?)[2]). Siehe auch No. **4**. — *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf d-Limonen (GENVRESSE, *C. r.* **132**, 414). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 135°. D^{18}: 0,9669. n_D: 1,497. α_D^{17}: +19° 21′. — Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht aktives Limonenon.

6. ***Alkohol*** $C_{10}H_{16}O$ ***aus Gingergrasöl, „Dihydrocuminalkohol"***. Struktur entsprechend dem Schema $HO—C—C<\substack{C—C\\C—C}>C—C<\substack{C\\C}$. — *V.* Im Gingergrasöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, S. 52; *C.* **1904 I**, 1264; WALBAUM, HÜTHIG, *Ch. Z.* **28**, 1143; *J. pr.* [2] **71**, 466). — Eine völlige Trennung von beigemengtem Geraniol scheint nicht erreicht worden zu sein. Ziemlich dickflüssiges Öl von eigenartigem, an Linalool und Terpineol erinnerndem Geruch.

---

[1]) Der von VERLEY berechneten Mol.-Refr. 46,99 entspricht n_D^{15}: 1,497; wahrscheinlich liegt ein Druckfehler im Original vor. Beilstein-Redaktion.

[2]) Limonenol wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BLUMANN, ZEITSCHEL (*B.* **47**, 2624) als sehr unreines Carveol angesprochen.

Konstanten des Präparats aus rechtsdrehendem Gingergrasöl. Kp_{1-5}: 94—96°; Kp_{755}: 228—229°; D^{15}: 0,9536; n_D^{20}: 1,49761, α_D: + 12° 5′ (l = 100 mm) (SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1904**, S. 41; *C.* **1904** II, 1469; W., H., *J. pr.* [2] **71**, 466).

Konstanten des Präparats aus linksdrehendem Gingergrasöl. Kp_5: 92—93,5°; Kp_{767}: 226—227°; D^{15}: 0,9510; n_D^{20}: 1,49629; α_D: —13° 18′ (l = 100 mm) (SCH. & Co., Bericht vom April **1905**, S. 34; *C.* **1905** I, 1470; W., H., *J. pr.* [2] **71**, 466).

Wird durch Chromsäuremischung teils zu „Dihydrocuminaldehyd" $C_{10}H_{14}O$, teils zu „Dihydrocuminsäure" vom Schmelzpunkt 130° oxydiert (SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1904**, S. 41; *C.* **1904** II, 1469; W., H., *J. pr.* [2] **71**, 469). Wird durch Natrium und Amylalkohol zu „Tetrahydrocuminalkohol" (S. 65) reduziert (SCH. & Co., Bericht vom April **1905**, S. 35; *C.* **1905** I, 1470; W., H., *J. pr.* [2] 71, 472). Addiert in Äther 1 Mol.-Gew. Brom (SCH. & Co., Bericht vom April **1904**, S. 53). Geht beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure, Zinkchlorid, konz. Ameisensäure, Brenztraubensäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in p-Cymol über (W., H.). Verbindet sich nicht mit $CaCl_2$ und reagiert weder mit Phthalsäureanhydrid noch mit Benzolsulfochlorid oder m-Nitro-benzoylchlorid unter Bildung fester Verbindungen; durch Einw. von Phenylisocyanat und Diphenylcarbamidsäurechlorid entstehen flüssige Produkte (SCH. & Co., Bericht vom April **1905**, S. 34; W., H.).

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dihydrocuminalkohol (aus rechtsdrehendem Gingergrasöl) und Essigsäureanhydrid (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1904**, **52**; *C.* **1904** I, 1264; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] 71, 472). — Krauseminzartig riechendes Öl. Kp_4: 90—91°; D^{15}: 0,9725; n_D^{20}: 1,47615; α_D: — 4° 30′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.; W., H.). Gab bei der Verseifung rechtsdrehenden Dihydrocuminalkohol (α_D: + 8° 40′) (SCH. & Co.).

7. ***1.1-Dimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<^{CH:CH}_{CH:CH}>C(C_2H_5)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{10}H_{14}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}>C<^{CH=CH}_{CH=CH}>C(C_2H_5)\cdot OH$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Äthylmagnesiumjodid (AUWERS, *B.* **38**, 1704). — Prismen (aus Petroläther). F: 45—50° (AU.). — Gibt beim Erwärmen im Wasserstoffstrom oder beim Schütteln mit Ameisensäure 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2.5), das sich bei höherer Temp. (80°) in 4².4²-Dichlor-cymol (Bd. V, S. 423) umlagert (AU.; AU., HESSENLAND, *A.* **352**, 285).

8. ***1.1.2.4-Tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<^{CH=CH}_{C(CH_3):CH}>C(CH_3)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.2.4-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.2.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{10}H_{14}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}>C<^{CH=CH}_{C(CH_3):CH}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in Äther (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 301). — Prismen (aus Petroläther). F: 79,5°. — Lagert sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Wasser in 1.2-Dimethyl-4-[β.β-dichloräthyl]-benzol um. Riecht campherartig.

9. ***1.1.3.4-Tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<^{CH=CH}_{CH:C(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.3.4-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.3.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{10}H_{14}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}>C<^{CH=CH}_{CH:C(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in Äther (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 290). — Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 82—83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht bei 45° in 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) über, das sich bei 80—90° in 1.5-Dimethyl-2-[β.β-dichlor-äthyl]-benzol umlagert.

10. ***1-Methoäthyl-4-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Sabinol*** $C_{10}H_{16}O$ =

$$\begin{array}{l} HO\cdot CH-CH_2-C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_2:C\text{——}CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

V. Findet sich frei und als Acetat im Öl von Juniperus Sabina L. (Sadebaumöl), dessen Haupt-

bestandteil es bildet (FROMM, *B.* **31**, 2025; SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1895**, S. 40), in geringerer Menge auch im Öl von Juniperus phoenicea L. (UMNEY, BENNETT, *C.* **1906** I, 237). Höchstwahrscheinlich auch im Cypressenöl (SCH. & Co., Bericht vom April **1904**, S. 34; *C.* **1904** I, 1264). — *Darst.* Man verseift das Sadebaumöl mit alkoh. Kalilauge, destilliert mit Wasserdampf und zerlegt das Destillat durch Fraktionieren in Terpene und Sabinol (F.). — Öl von angenehmem, jedoch schwachem Geruch. Konstanten des Alkohols aus Sadebaumöl: Kp: 208—209° (F.). D^{20}: 0,9432 (SEMMLER, *B.* **33**, 1459). n_D: 1,488 (SE.). Konstanten des Alkohols aus Cypressenöl: Kp: 208—212°; Kp_{3-4}: 70—74°; D: 0,9433; α_D: +14° 8′ (l = 100 mm) (SCH. & Co., Bericht vom April **1904**, S. 34). — Bei der Oxydation von Sabinol mit $KMnO_4$ entsteht primär Sabinolglycerin $C_{10}H_{18}O_3$ (SE.), bei weiterer Oxydation α-Tanacetogendicarbonsäure (Syst. No. 964) (F.). Sabinol wird durch Natrium + Amylalkohol zu Tanacetylalkohol reduziert (SE.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Tanaceton (SE.). Geht bei mehrtägigem Schütteln mit kalter 5%iger Schwefelsäure teilweise in p-Menthen-(1)-diol-(4.6) über (WALLACH, *A.* **360**, 99). Sabinol wird schon durch kurzes Erhitzen mit 10%iger alkoh. Salzsäure quantitativ in p-Cymol übergeführt (F., LISCHKE, *B.* **33**, 1198). Liefert mit Halogenen und HCl keine krystallisierten Additionsprodukte (F., *B.* **31**, 2030). — Wird im Organismus in Sabinolglykuronsäure übergeführt (FROMM, HILDEBRANDT, *H.* **33**, 579; H., *A. Pth.* **45**, 110; F., CLEMENS, *H.* **40**, 251; F., *H.* **41**, 243).

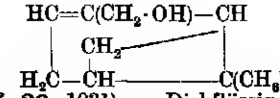
Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* s. o. bei Sabinol. — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid, neben Produkten der Wasserabspaltung (FROMM, *B.* **31**, 2029). — Öl von angenehmem Geruch. Kp: 222—224°.

11. ***6.6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(3), Pinocarveol*** [Pinylalkohol, Isocarveol] $C_{10}H_{16}O$ = HO·HC—C(:CH₂)—CH / CH₂ / H₂C—CH——C(CH₃)₂.

a) ***Linksdrehendes Pinocarveol (?)*** $C_{10}H_{16}O$ = HO·HC—C(:CH₂)—CH / CH₂ / H₂C—CH——C(CH₃)₂ (?). *V.* Im äther. Öle von Eucalyptus Globulus (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 229). — Kp_{12}: 92°. D^{20}: 0,9745. n_D^{20}: 1,49630. $[\alpha]_D$: —58,92° (in Äther; p = 13,97). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung aktives Pinocarvon $C_{10}H_{14}O$ (?).

b) ***Inaktives Pinocarveol*** $C_{10}H_{16}O$ = HO·HC—C(:CH₂)—CH / CH₂ / H₂C—CH——C(CH₃)₂. *B.* Durch Behandlung von inakt. Pinylamin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **277**, 149; **346**, 221). — Flüssig. Kp_{12}: 100—102°; D^{18}: 0,980; n_D^{18}: 1,4988 (W., *A.* **346**, 221). Kp: 215—218°; D^{22}: 0,978; n_D^{22}: 1,49787 (W., *A.* **277**, 149). — Wird durch vorsichtige Behandlung mit Chromsäure in Eisessig zu Pinocarvon $C_{10}H_{14}O$ oxydiert (W., *A.* **277**, 150). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht etwas Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ neben geringen Mengen einer glykolartigen Substanz (W., *A.* **346**, 222). Pinocarveol liefert beim Erhitzen mit Disulfat auf 210°, sowie beim Kochen mit wäßr. Schwefelsäure (1:2) oder einer Lösung von etwas konz. Schwefelsäure in Eisessig neben reichlichen Mengen Harz p-Cymol, aber kein Pinol (W., *A.* **346**, 222).

12. ***6.6-Dimethyl-2-methylol-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), Myrtenol*** $C_{10}H_{16}O$ =



V. Im Myrtenöl in Form von Estern (v. SODEN, ELZE, *Ch. Z.* **29**, 1031). — Dickflüssiges, farbloses, eigentümlich myrtenähnlich riechendes Öl. Kp_{751}: 220—221°; Kp_{35}: 79,5—80°; D^{15}: 0,985; α_D: +49° 25′ (l = 100 mm) (v. S., E.). Kp_{760}: 222—224°; Kp_9: 102,5°; D^{20}: 0,9763; n_D: 1,49668; α_D: +45° 45′ (l = 100 mm) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1366). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Myrtenal $C_{10}H_{14}O$, bei der Oxydation mit der 5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat rechtsdrehende Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964) (SE., B.). Wird durch Natrium und Amylalkohol nicht reduziert (SE., B.). Addiert in äther. Lösung Chlorwasserstoff (SE., B.). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht Myrtenylchlorid, das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in d-Pinen und Äthylmyrtenyläther (s. u.) verwandelt wird (SE., B.). Bei der Behandlung mit 10%iger Schwefelsäure erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (p-Cymol?) (SE., B.).

Äthyläther $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Myrtenylchlorid (Bd. V, S. 154) mit Natrium und Alkohol, neben d-Pinen (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1369). — Kp_{10}: 80—85°. D^{20}: 0,899. n_D: 1,4725.

Formiat $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von Myrtenol mit wasserfreier Ameisensäure (SE., B., *B.* **40**, 1374). — Kp_{10}: 93—97°. D^{20}: 1,009. n_D: 1,47936.

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Myrtenol durch Kochen mit Acetanhydrid oder durch 2-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 120° (SE., B., *B.* **40**, 1374). — Kp_9: 105—107°. D^{20}: 0,9865. n_D: 1,47838.

13. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(4) (?), „β-Isocampher“*** $C_{10}H_{16}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH \\ \quad | \quad\ \ C(CH_3)_2 \quad \| \quad (?) \\ H_2C-C(OH)-CH \end{array}$$

B. Man läßt das schwefelsaure Salz des Camphenamins $C_{10}H_{17}N$ (s. Syst. No. 1595 bei 2-Chlor-3-amino-camphan, aus dem es durch Einw. von Natronlauge entsteht) mit Natriumnitritlösung bis zum Aufhören der Krystallabscheidung stehen (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 75). — Monokline (?) Nadeln (durch Sublimation). F: 102°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: +17° 39′ (2,1265 g in 14,7673 g Methylalkohol). — Wird von alkal. Permanganatlösung oxydiert; bleibt bei der Einw. von Chromsäure in Eisessig unverändert. Wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert. Addiert Brom und Bromwasserstoff. Liefert einen Carbanilsäureester (Syst. No. 1625). — Riecht campherartig.

14. ***2.2-Dimethyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.2]-heptan, enol-Form des Camphenilanaldehyds*** $C_{10}H_{16}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)_2 \\ \quad | \quad\ CH_2 \quad | \\ H_2C-CH-C:CH\cdot OH \end{array}.$$

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Camphenilanaldehyd (Syst. No. 618) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* **42**, 963). — Kp_{10}: 113—116°. D^{20}: 1,0125. n_D: 1,4816. — Liefert beim Ozonisieren und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erwärmung Camphenilon (Syst. No. 616). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Camphenilylalkohol (S. 92).

15. ***„Oxycamphen“*** $C_{10}H_{16}O$, vielleicht

$$\begin{array}{l} \quad\quad C\cdot CH_3 \\ HC \qquad\qquad C\cdot OH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-CH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_2 \\ H_2C-C \qquad C\cdot OH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-CH_2 \end{array}.$$

Zur Konstitution vgl.: FORSTER, *Soc.* **81**, 267; LEES, *Soc.* **83**, 148. — *B.* Man reduziert „Nitrocamphen“ (aus 2-Brom-2-nitro-camphan und Silbernitrat) (Bd. V, S. 166) mit Zinkstaub und Eisessig zu „Aminocamphen“ und erwärmt das Sulfat desselben mit wäßr. Kaliumnitritlösung (FORSTER, *Soc.* **79**, 651). — Krystalle. F: 74°; Kp_{750}: 212°; flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{15}$: +34,1° (1,0059 g in 25 ccm absol. Alkohol); $[\alpha]_D^{20}$: +29,5° (0,53 g in 25 ccm Benzol) (F., *Soc.* **79**, 652). — Entfärbt Permangant in der Kälte (F., *Soc.* **79**, 652). Gibt mit Chlor oder Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat β-Chlor- bezw. Brom-campher (F., *Soc.* **81**, 271). — Liefert bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren d-Campher (F., *Soc.* **79**, 645, 652). Reageirt nicht mit Alkalien (F., *Soc.* **79**, 645, 652). Mit $FeCl_3$ erfolgt keine Färbung (F., *Soc.* **79**, 652). Indifferent gegen Hydroxylamin und Semicarbazid (F., *Soc.* **79**, 652). — Riecht schwach nach Borneol und Campher (F., *Soc.* **79**, 652).

Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxycamphen in Methyljodidlösung durch Behandlung mit trocknem Silberoxyd (FORSTER, *Soc.* **81**, 273). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch, mit Dampf leicht flüchtig. Kp_{766}: 193—194°. D_{20}^{20}: 0,9314. Drehungsvermögen in ungelöstem Zustand: $[\alpha]_D^{20}$: −27,31°; in Benzol: $[\alpha]_D^{20}$: −24,5° (0,5012 g in 25 ccm). — Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom in der Kälte.

Äthyläther $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (F., *Soc.* **81**, 274). — Öl. Kp_{700}: 203—204°. — Wird durch Brom in β-Brom-campher übergeführt.

16. ***Teresantalol*** $C_{10}H_{16}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH \\ \quad | \quad\ CH_2 \quad | \\ HC \qquad\quad C\cdot CH_3 \\ \quad\quad CH \end{array}.$$

V. Im ostindischen Sandelholzöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, S. 106; *C.* **1910 II**, 1757). — *B.* Durch Reduktion von Teresantalsäuremethylester $C_{11}H_{16}O_2$ (Syst. No. 895) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3103). — Zentimeterlange Prismen (aus Petroläther). F: 112—114° (SCH. &

Co.), 113° (SE., B.). Kp_9: 95—98° (SE., B.). $[\alpha]_D$: +11° 58′ (in alkoh. Lösung) (SE., B.). Sehr sublimationsfähig (SE., B.; SCH. & Co.).

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{9-10}: 102—103°; D^{20}: 1,019; n_D^{20}: 1,470; α_D: +21° (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3103).

17. ***Anthemol*** $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15}\cdot OH$. *V.* Im Römisch-Kamillenöl in Form von Estern (KÖBIG, *A.* **195**, 104; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 329). — Dicke, campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213,5—214,5° (K.). — Wird von Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und Wasser verbrannt (K.). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terephthalsäure (K.).

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthemol und Essigsäureanhydrid (KÖBIG, *A.* **195**, 105). — Dickflüssig. Kp: 234—236°.

18. ***Pinenol*** $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15}\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Stärke und Salpetersäure) oder von Stickstoffperoxyd in französisches Terpentinöl, welches durch eine Kältemischung abgekühlt ist (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 918; *A. ch.* [7] **20**, 394). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{38}: 143°. Kp_{740}: 225°. D^0: 0,9952. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. n_D: 1,497. $[\alpha]_D^{15}$: —14,66° (in Chloroform; p = 10,5). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht linksdrehendes Pinenon $C_{10}H_{14}O$. Addiert in Benzol 2 At.-Gew. Brom. Liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (p-Cymol?).

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Pinenols und Essigsäureanhydrid (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 918; *A. ch.* [7] **20**, 401). — Lavendelölartig riechendes Öl. Kp_{40}: ca. 150°. Zersetzt sich bei der Destillation, auch im Vakuum.

3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$.

1. ***1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2), Methylcarveol*** $C_{11}H_{18}O = CH_3\cdot C{<}{CH \text{———} CH_2 \atop C(OH)(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumbromid oder -jodid auf d-Carvon in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter Salmiaklösung (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2309; RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1397). — Dickes Öl. $Kp_{8,5}$: 101—102°; Kp_{12}: 108° (R., E.); Kp_{14}: 111°; Kp_{19}: 117—118° (K., S.). D^{20}: 0,9449 (R., E.); $D_4^{20,4}$: 0,9471 (K., S.). $n_D^{20,4}$: 1,4911 (K., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +40,44° (R., E.); $[\alpha]_D^{20,4}$: +36,08° (K., S.). — Geht beim Aufbewahren (R., E.), beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (R., E.) oder bei der Einw. von wasserentziehenden Mitteln in einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Bd. V, S. 441, No. 24) über, der sich leicht in 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol umlagert (K., S.; R., E.).

2. ***1.1.3-Trimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C{<}{CH{=\!=}CH \atop CH:C(CH_3)}{>}C(C_2H_5)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.3-trimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{11}H_{16}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}{>}C{<}{CH{=\!=}CH \atop CH:C(CH_3)}{>}C(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Äthylmagnesiumjodid in absol. Äther (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 295). — Nädelchen oder Prismen (aus Petroläther). F: 85—85,5°. Ist relativ beständig. — Liefert beim Schütteln mit Ameisensäure 1¹.1¹-Dichlor-1.1.3-trimethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2.5) (Bd. V, S. 442), beim Erhitzen auf 120° 1.5-Dimethyl-2-[β.β-dichlor-isopropyl]-benzol (Bd. V, S. 441).

3. ***1.1.2.4.5-Pentamethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C{<}{CH:C(CH_3) \atop C(CH_3):CH}{>}C(CH_3)\cdot OH$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.2.4.5-pentamethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.2.4.5-Tetramethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{11}H_{16}OCl_2 = {CHCl_2 \atop CH_3}{>}C{<}{CH:C(CH_3) \atop C(CH_3):CH}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 307). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76—78°. Sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Sehr zersetzlich. Liefert beim Erwärmen auf 45° oder beim Schütteln

mit Ameisensäure $1^1.1^1$-Dichlor-1.1.2.5-tetramethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (Bd. V, S. 443), das sich bei 80—90° in 1.2.4-Trimethyl-5-[β.β-dichlor-äthyl]-benzol (Bd. V, S. 442) umlagert. Wird von rauchender Salpetersäure zunächst dunkelblau gefärbt und dann mit karminroter Farbe gelöst.

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylol-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (?), „Bornylencarbinol", „Dehydrocamphylcarbinol"*** $C_{11}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH \\ \quad\;\; | \quad C(CH_3)_2 \quad \| \\ H_2C-CH——C\cdot CH_2\cdot OH \end{array} \quad (?).$$

B. Man behandelt das durch Reduktion von Oxymethylencampher mit Natrium und Alkohol entstandene Gemisch von cis- und trans-„Camphylglykol" $C_{11}H_{20}O_2$ (Syst. No. 550) in geschmolzenem Zustande oder in heißer benzolischer Lösung mit Chlorwasserstoff, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Wasserdampf, wobei Dehydrocamphylcarbinol übergeht und trans-„Camphylglykol" zurückbleibt (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385; BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 68 Anm.). — Nadeln (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 67° bis 68° (B., S.). Kp_{13}: 119—121° (B., S.); Kp_{10}: 128—129° (H. F.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., S.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht „Camphylcarbinol" $C_{11}H_{20}O$ (H. F.). Riecht vanillinartig (H. F.).

5. ***Tricyclisches Noreksantalol*** $C_{11}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ \quad | \quad\; CH_2 \quad | \\ HC\!\!\diagdown\!\!\!——\!\!\!\diagup C\cdot CH_3 \\ \qquad\;\; CH \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1898. — *B.* Durch Reduktion von Noreksantalsäuremethylester $C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 895) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, ZAAR, *B.* **43**, 1890). — Kp_{10}: 114—117°; D^{20}: 0,9958; n_D: 1,49049; α_D: —0,7° (l = 100 mm) (S., Z.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Noreksantalal $C_{11}H_{16}O$ (Syst. No. 620) (S., Z.).

6. ***Alkohol*** $C_{11}H_{18}O$ ***aus Limonen.*** *B.* Aus d-Limonen durch Erhitzen mit Polyoxymethylen und Alkohol auf 190—195° (KRIEWITZ, *B.* **32**, 60). — Gelbliches dickflüssiges Öl. Kp: 246—250°. D^{20}: 0,9568. Rechtsdrehend. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 259—263° (K., *B.* **32**, 60).

7. ***Alkohol*** $C_{11}H_{18}O$ ***aus Dipenten.*** *B.* Durch Erhitzen von Dipenten mit Polyoxymethylen und Alkohol auf 190—195° (KRIEWITZ, *B.* **32**, 59). — Gelbliches dickflüssiges Öl. Kp: 242—248°. D^{20}: 0,9459. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig in Wasser.

Acetat $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp: 258—261°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (K., *B.* **32**, 60).

8. ***Alkohol*** $C_{11}H_{18}O$ ***aus Pinen.*** *B.* 20 g Pinen (Fraktion 156—159° aus rechtsdrehendem amerikanischem Terpentinöl), 4,4 g Polyoxymethylen und 10 g Alkohol werden 12 Stdn. lang auf 170—175° erhitzt (KRIEWITZ, *B.* **32**, 57). — Wasserhelle, terpentinartig riechende, hygroskopische Flüssigkeit. Kp: 232—236°. D^{20}: 0,961. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Rechtsdrehend. — Gibt beim Schütteln mit konz. Salzsäure ein Dihydrochlorid $C_{11}H_{20}OCl_2$ (S. 47).

Acetat $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 252—256°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (K., *B.* **32**, 59).

4. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-2-äthyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2), Äthylcarveol*** $C_{12}H_{20}O = CH_3\cdot C{<}^{CH\text{———}CH_2}_{C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2}{>}C\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvon und Äthylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2312). — Farbloses Öl von schwachem Geruch. Kp_{14}: 118,5—119,5°. D_4^{21}: 0,9302. n_D^{21}: 1,4879. $[\alpha]_D^{21}$: +31,17°.

2. ***Bicyclisches Eksantalol*** $C_{12}H_{20}O$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1725. — *B.* Aus dem Methylester der bicyclischen Eksantalsäure $C_{13}H_{20}O_2$ (Syst. No. 895)

durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1140). — Kp_9: 130° bis 134°. D^{20}: 0,9791. n_D: 1,50051. α_D: —22° (l = 100 mm).

3. ***Tricyclisches Eksantalol*** $C_{12}H_{20}O$ = [Strukturformel: $H_2C—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$; CH_2; HC—$C\cdot CH_3$; CH]. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1723; zur Konstitution: S., *B.* **43**, 1898. — *B.* Durch Reduktion des tricyclischen Eksantalsäuremethylesters $C_{13}H_{20}O_2$ (Syst. No. 895) mit Natrium und absol. Alkohol (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1134). Durch Reduktion von tricyclischem Eksantalal $C_{12}H_{18}O$ (Syst. No. 620) mit Natrium und Alkohol (S., *B.* **41**, 1490). — Kp_{10}: 129—131°; D^{18}: 0,989; n_D^{18}: 1,4962 (S.). Kp_{10}: 130—132°; D^{20}: 0,9859; n_D: 1,49478 (S., B.). Drehungsvermögen wechselnd (S., B.; S.).

5. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$.

1. ***1-Methyl-2-propyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2), Propylcarveol*** $C_{13}H_{22}O = CH_3\cdot C{<}{CH \text{———} CH_2 \atop C(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2}{>}C\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Propylmagnesiumbromid und d-Carvon in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskalte Salmiaklösung (KLAGES, *B.* **40**, 2369). — Farbloses viscoses Öl von schwachem Geruch. Kp_{15}: 125°. D_4^{21}: 0,9178. n_D^{21}: 1,4885. $[\alpha]_D^{21}$: +49,16°.

2. ***1-Methyl-3-[propen-(3²)-yl]-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3)*** $C_{13}H_{22}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von Pulegon und Allylbromid in Äther (JAWORSKI, Ж. **40**, 1747; *C.* **1909** I, 856; *B.* **42**, 438). — Kp_{27}: 135°.

3. ***1.7.7-Trimethyl-2-[propen-(2²)-yl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Allyl-camphanol-(2), Allylborneol*** $C_{13}H_{22}O$ = [Strukturformel: $H_2C—C(CH_3)—C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH——CH_2$]. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von Campher und Allylbromid in Äther (JAWORSKI, Ж. **40**, 1747; *C.* **1909** I, 856; *B.* **42**, 437) oder durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von Campher und Allyljodid in Äther (GORDON, Ж. **33**, 360; *Bl.* [3] **26**, 31). — Kp_{20}: 130° (J.); Kp: 230—235° (G.). D_{20}^{20}: 0,9516; D_4^{20}: 0,94997 (G.). — Addiert 2 Atom-Gew. Brom (G.).

6. 1.1.3-Trimethyl-2-[(2³)-metho-buten-(2¹)-ylol-(2³)]-cyclohexen-(2 oder 3), Cyclocitryliden-tert.-butylalkohol $C_{14}H_{24}O$ =

$H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2OH$ / $H_2C\cdot CH_2——C(CH_3)_2$ oder $HC:C(CH_3)\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ / $H_2C\cdot CH_2——C(CH_3)_2$

oder Gemisch beider. *B.* Aus Citrylidentertiärbutylalkohol (Bd. I, S. 464) durch Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure (VERLEY, D. R. P. **160834**; *C.* **1905** II, 179). Aus Cyclocitrylidenessigsäure (Syst. No. 895) (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* **1906** I, 720) oder ihrem Natriumsalz (B. & Co., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720) und Methylmagnesiumbromid in Äther. Aus Cyclocitrylidenessigsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (V.). Aus Jonon und Methylmagnesiumjodid in Äther (V.). — Kp_{12}: 130° (B. & Co.); Kp_{18}: 131° (V.). D^{15}: 0,9003 (V.). Besitzt lebhaften und frischen Veilchengeruch (V.).

7. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$.

Hierher gehören Alkohole von unbekannter Konstitution[1]), welche häufig in der Natur vorkommen, zum großen Teil sehr krystallisationsfähig sind und um 300° sieden. Man pflegt diese Alkohole, sowie einige ebenfalls in der Natur sich findende Alkohole von der um 2 H-Atome ärmeren Formel $C_{15}H_{24}O$ unter der Bezeichnung „Sesquiterpenalkohole" (in der älteren Literatur auch als „Sesquiterpencampher") zusammenzufassen. Die

[1]) Vgl. über Konstitution der Sesquiterpenalkohole aus der Literatur nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeiten von SEMMLER, MAYER, *B.* **45**, 1384; S., ROSENBERG, *B.* **46**, 770; S., JONAS, ROENISCH, *B.* **50**, 1831. Synthetische Sesquiterpenalkohole: WALLACH, *A.* **389**, 183; SEMMLER, JONAS, OELSNER, *B.* **50**, 1839.

Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ werden von SEMMLER (Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 222) in acyclische Alkohole mit 3 Doppelbindungen, monocyclische Alkohole mit 2 Doppelbindungen, bicyclische Alkohole mit 1 Doppelbindung und tricyclische gesättigte Alkohole eingeteilt.

Zusammenfassende Darstellung der Chemie der Sesquiterpenalkohole: SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 219 ff.; *Gildem.-Hoffm.* **1**, **416 ff.**; vgl. auch OSSIAN ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen [Braunschweig 1905], S. 1120 ff.; OSWALD SCHREINER, The Sesquiterpenes [Milwaukee 1904], Monograph No. 9 der *Pharmaceutical Science Series*, edited by EDWARD KREMER.

Bez. der systematischen Anordnung der Sesquiterpenalkohole vgl. das Bd. V, S. 457 über Anordnung der Sesquiterpene Gesagte.

Über die acyclischen Alkohole Farnesol und Nerolidol s. Bd. I, S. 464.

1. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2³-metho-penten-(2¹)-ylol-(2³)]-cyclohexen-(2 oder 3)***

$C_{15}H_{26}O = $ $H_2C\cdot C(CH_3)_2-C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$ / $H_2C-CH_2-C\cdot CH_3$ oder

$H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$ / $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CH_3$ bezw. Gemisch beider. *B.* Aus gewöhnlichem Jonon (Syst. No. 620) und Äthylmagnesiumjodid (VERLEY, D. R. P. 160834; *C.* **1905 II**, 179). — Kp_{15}: 153°.

2. ***Cederncampher, Cypressencampher, Cedrol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Ist neben Cedren $C_{15}H_{24}$ im Cedernöl enthalten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erhalten wird (WALTER, *A.* **39**, 247; **48**, 35). Findet sich auch im ätherischen Cypressenöl (von Cupressus sempervirens) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1904 II**, 1469). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 84° (ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 488), 86—87° (SCH. & Co.). Kp: 291—294° (Cederncampher), 290—292° (Cypressencampher) (SCH. & Co.); Kp_8: 149—155° (R.). Dampfdichte: 8,4 (ber.: 7,7) (W., *A.* **39**, 249). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser (W., *A.* **39**, 248). $[\alpha]_D$ von Cederncampher: +9° 31′ (in Chloroform; p = 11,2) (SCH. & Co., *C.* **1904 II**, 1469); von Cypressencampher: +10° 5′ (in Chloroform; 2 g in 20 ccm) (SCH. & Co., Priv.-Mitt.). — Bei der Einw. von Chromsäure in Eisessig, Benzoylchlorid in Benzol (R.; vgl. SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1897**, 12), Phosphorpentoxyd (W., *A.* **39**, 249) oder kalter konz. Ameisensäure (SCH. & Co., *C.* **1904 II**, 1469) entsteht „künstliches" Cedren $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 461). Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei 100° im Einschlußrohr entsteht das Acetat (s. u.) neben künstlichem Cedren (R.).

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cedrol und Essigsäureanhydrid bei 100° im Einschlußrohr (ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 488). — Zähe Flüssigkeit. Kp_8: 157—160°.

3. ***Isocedrol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Aus Cedron $C_{15}H_{22}O$ (Syst. No. 640) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3526; vgl. ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 487). — $Kp_{9,5}$: 148—151°. D^{18}: 1,007. n_D: 1,51202. α_D: —20° 30′ (l = 100 mm).

4. ***Vetivenol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ s. bei Vetiver-Öl, Syst. No. 4728.

5. ***Cubebencampher*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Ist neben Cadinen $C_{15}H_{24}$ in Cubebenöl enthalten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit Wasser erhalten wird (BLANCHETT, SELL, *A.* **9**, 294; WINCKLER, *A.* **9**, 203). Frische Cubeben enthalten keinen Cubebencampher (SCHMIDT, *Ar.* **191**, 23; *J.* **1870**, 880). Findet sich auch in altem, durch Destillation frischer Cubeben erhaltenem Öl (SCHAER, WYSS, *Ar.* **206**, 316; *J.* **1875**, 497). — Rhombische (BROOKE; KOBELL; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **9**, 764) Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 68,7—70° (WI.), 65° (SCHM.), 67° (SCHAER, W.). Kp: 148°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther; in alkoholischer Lösung linksdrehend (SCHM., *Ar.* **191**, 24). — Spaltet beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure Wasser ab (SCHM., *B.* **10**, 189).

6. ***Maticocampher*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Maticoöl*** s. bei diesem, Syst. No. 4728.

7. ***Santalole*** sind nach der wahrscheinlicheren Formel $C_{15}H_{24}O$ unter Syst. No. 533 eingeordnet.

8. ***Alkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus α-Santalen.*** *B.* Durch Hydratisierung der α-Santalen-Fraktion des ostindischen Sandelholzöles (Bd. V, S. 462) mit Eisessig und etwas verd. Schwefelsäure bei 90°; Ausbeute 5—10% (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 108; *C.* **1910 II**, 1757). — Nach Cedernholz riechende Flüssigkeit. Kp_{5-6}: 154—157°. D^{15}: 0,9787; D^{20}: 0,9753. n_D^{20}: 1,51725. — Läßt sich durch Chromsäure nicht oxydieren. Spaltet mit konz. Ameisensäure schon bei ca. 35° leicht Wasser ab.

9. Derivat eines ***Alkohols*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus α-Santalen.***

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Santalen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 462) in geringer Menge durch langes Erhitzen mit Eisessig auf 180—190° (GUERBET, *C. r.* **130**, 1325; *Bl.* [3] **23**, 541; vgl. auch SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 108). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp_{14}: 164—165°.

10. Derivat eines ***Alkohols*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus β-Santalen.***

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei langem Erhitzen von β-Santalen (Bd. V, S. 463) mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 180—190° (GUERBET, *C. r.* **130**, 1325; *Bl.* [3] **23**, 541; vgl. auch SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, 108). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{14}: 167—168°.

11. ***Caryophyllenhydrat***, nach SEMMLER (*B.* **36**, 1038) ***Isocaryophyllenhydrat*** zu nennen $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Man erwärmt 12 Stdn. lang auf dem Wasserbade 25 g Caryophyllen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 464) mit einem Gemisch aus 1000 g Eisessig, 20 g konz. Schwefelsäure und 40 g H_2O; man destilliert im Dampfstrome und fängt das später übergehende, im Kältegemisch erstarrende Öl auf (WALLACH, *A.* **271**, 288) — Nadeln (aus Alkohol). Trigonal trapezoedrisch (TUTTLE, *Z. Kr.* **27**, 528; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 763). F: 91° (GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **241**, 39), 96° (W.). Kp: 287—289° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff (W.). Inaktiv (W.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch keinen Aldehyd und kein Keton (SEMMLER, *B.* **36**, 1038). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Dihydroisocaryophyllen $C_{15}H_{26}$ (Bd. V, S. 171) (S.). Bei der Wasserabspaltung mit P_2O_5 entsteht Cloven $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 468) (W.).

Formiat $C_{16}H_{26}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus Caryophyllenhydrat und Ameisenessiganhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 423; D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Kp_{27}: 167—170°. D^0: 1,0266.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Jodid $C_{15}H_{25}I$ (Bd. V, S. 172, Z. 8 v. o.), welches dem Caryophyllenhydrat entspricht, durch Einw. von Natriumacetat und Eisessig (WALLACH, TUTTLE, *A.* **279**, 393). — Krystalle (aus Methylalkohol).

Nitrat $C_{15}H_{25}O_3N = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man tröpfelt rauchende Salpetersäure in eine abgekühlte, übersättigte, alkoholische Lösung von Caryophyllenhydrat und läßt einige Stunden stehen (WALLACH, *A.* **271**, 291). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (TUTTLE, *Z. Kr.* **27**, 527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 760). F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verseift; erst durch Erhitzen mit konz. alkoh. Kalilauge auf 150° wird Caryophyllenhydrat regeneriert.

12. ***Alkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Copaivabalsamöl*** s. bei diesem, Syst. No. 4728.

13. ***Guajol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im äther. Öl aus Guajac-Holz (WALLACH, TUTTLE, *A.* **279**, 395). In dem Holz einer auf Neu-Guinea vorkommenden Conifere (EYKEN, *R.* **25**, 40). — Triboluminescente (GANDURIN, *B.* **41**, 4359; *C.* **1909** I, 1760) Prismen (aus Alkohol). F: 91° (W., T.; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **241**, 42; GAND.), 93° (EY.). Kp: 288° (W., T.), 288—289° (geringe Zers.) (EY.). $[\alpha]_D^{20}$: —29,8° (in Alkohol; c = 10) (GAD., A.); $[\alpha]^{17}$: —30° (in Alkohol) (EY.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Essigsäure (EY.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub im geschlossenen Rohr auf 220° entsteht Dihydroguajen $C_{15}H_{26}$ (Bd. V, S. 171) (GAND.). Bei der Einw. von wasserabspaltenden Mitteln, wie Chlorzink (W., T.), Kaliumdisulfat (GAD., A.) oder Ameisensäure (HAENSEL, *C.* **1908** II, 1436) entsteht Guajen (Bd. V, S. 468). Wird bei der Acetylierung nur etwa zur Hälfte in den Essigester umgewandelt (H., *C.* **1908** II, 1436). Bildet bei der Einw. von PI_3 in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein sehr unbeständiges Jodid (GAD., A.). Färbt sich beim Schmelzen mit P_2O_5 tiefrot (W., T.).

Methyläther $C_{16}H_{28}O = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Guajol-Kalium, das durch Einw. von Kalium auf Guajol in siedendem Xylol gewonnen wird (GANDURIN, *B.* **41**, 4361; *C.* **1909** I, 1760). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_9: 141—143°. D_4^0: 0,9513; D_4^{20}: 0,9332. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. $n_D^{19,5}$: 1,48963. $[\alpha]_D^{20}$: —31,81°.

14. ***Amyrol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ s. bei westindischem Sandelholzöl, Syst. No. 4728.

15. ***Galipol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ s. bei Angosturarindenöl, Syst. No. 4728.

16. ***Gonystylol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im Holz von Gonystylus Miquelianus T. und B. (EYKEN, *R.* **25**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. Kp_{17}: 164—166°. $[\alpha]_D^{17}$: +30° (in Alkohol). — Liefert, mit Ameisensäure erhitzt, Gonystylen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 469).

17. ***Gurjuresinol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ s. bei Gurjunbalsam, Syst. No. 4745.

18. ***Alkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Eucalyptusöl.*** *V.* Im Nachlaufe des Öles von Eucalyptus Globulus (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, 45; *C.* **1904** I, 1264). — Fast geruchlose Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 88,5°. Kp_{755}: 283°. $[\alpha]_D$: —35° 29′ (in Chloroform; p = 12). — Liefert bei Einw. 90%iger Ameisensäure zwei Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 469).

19. ***Ledumcampher*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. Zur Zusammensetzung vgl.: RIZZA, Ж. **19**, 324; *J.* **1887**, 1473; HJELT, *B.* **28**, 3089. — *V.* Im ätherischen Öl der Blätter des Sumpfporsches (Ledum palustre) (GRASSMANN, BUCHNER, *Berzelius' Jahresber.* **12**, 239; TRAPP, Ж. **7**, 204; *B.* **8**, 542; *C.* **1895** II, 790, 1083; IWANOW, *J.* **1876**, **909**; vgl. HJELT, COLLAN, *B.* **15**, 2501). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105° (R., *Bulletin de l'académie impériale des sciences de St.-Pétersbourg* **28** [1883], 449; Ж. **15**, 362; *B.* **16**, 2311; HJ.). Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes in Nadeln (R.; HJ., C.). Kp: 282—283° (HJ.); Kp_{760}: 292° (korr.) (R.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (R.). Alkohol löst bei 17,5° 10,4% (HJ.). Für gelbes Licht ist in 10%iger alkoh. Lösung $[\alpha]$: + 7,98° (HJ.). — Wird durch Permanganat nicht verändert; mit verd. Salpetersäure entsteht wenig Oxalsäure (HJ.). Ledumcampher spaltet bei schwachem Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure oder mit Benzoylchlorid (HJ.) sowie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° (R., Ж. **19**, 324; *J.* **1887**, 1473) unter Bildung von Leden $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 469) Wasser ab. Liefert mit PCl_5 in Ligroin das Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$ (HJ.).

20. ***Patschulicampher, Patschulialkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im Patschuliöle, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) gewonnen wird (GAL, *C. r.* **68**, 406; *A.* **150**, 374; DE MONTGOLFIER, *C. r.* **84**, 88; *J.* **1877**, 959). — Krystalle. Hexagonal trapezoedrisch (DES CLOIZEAUX, *C. r.* **70**, 1211; *J.* **1870**, 189; H. TRAUBE, *Z. Kr.* **30**, 402; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 763). F: 54—55° (GAL), 56° (WALLACH, TUTTLE, *A.* **279**, 394; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **241**, 39; SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, 74), 59° (DE M.). Siedet unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Wasser bei 266—271° (GAD., A.). Kp_8: ca. 140° (SCH. & Co.). $D^{4,5}$: 1,051 (GAL); D^{22}: 1,03 (DAMOUR, *C. r.* **70**, 1211); $D_4^{70,5}$: 0,9945 (GAD., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (GAL). Während Patschulialkohol nach DES CLOIZEAUX und nach DE MONTGOLFIER im krystallisierten Zustande optisch inaktiv ist, fand H. TRAUBE (*Z. Kr.* **30**, 402) für 1 mm Plattendicke α_D: —1,325°. Die geschmolzene Verbindung zeigt $[\alpha]_D^{70,5}$: — 119,65° (GAD., A.). In alkoh. Lösung ist $[\alpha]_D$: (—124,5 + 21·e)° (e = Menge des Lösungsmittels in 1 ccm Lösung) (DE M.); in 10%iger alkoh. Lösung ist $[\alpha]_D$: —111,3° (GAD., A.); in 23,94%iger Chloroformlösung ist $[\alpha]_D$: — 97° 42′ (SCH. & Co.). Rotationsdispersion: DE M. — Patschulialkohol zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Patschulen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 470) und Wasser (DE M.; GAD., A.). Übergang in Patschulen erfolgt ferner beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung, beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid, beim Kochen mit Eisessig (DE M.), beim Behandeln mit kalter konz. Ameisensäure (SCH. & Co.) oder beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 180° (W., T.). Patschulialkohol liefert bei der Einw. von PI_3 in Gegenwart von CS_2 ein sehr leicht zersetzliches Jodid $C_{15}H_{26}I_2$ (GAD., A.).

21. ***Alkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus dem äther. Öl von Hedeoma pulegioides*** s. bei diesem, Syst. No. 4728.

22. ***Atractylol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* In der Wurzel von Atractylis ovata Thunb. (GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **241**, 23). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{760}: 290° bis 292°; Kp_{15}: 162°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. n_D^{20}: 1,51029 bis 1,51101. Optisch inaktiv. — Wird durch rauchende Salpetersäure völlig zerstört. Ist gegen Chromsäure und Permanganat sehr beständig. Liefert in äther. Lösung bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff Atractylen-bis-hydrochlorid (Bd. V, S. 111) bezw. Atractylen-bis-hydrobromid. Liefert bei der Einw. von PI_3 in Schwefelkohlenstoff-Lösung unreines Atractylyljodid $C_{15}H_{25}I$. Reagiert mit Eisessig im geschlossenen Rohr bei 150° kaum. Wird durch siedendes Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat zum Teil, in Gegenwart von Pyridin nur spurenweise acetyliert. Auch mit Benzoylchlorid und Pyridin erfolgt keine vollständige Veresterung. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 180° entsteht Atractylen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 470). Durch Phenylisocyanat wird hauptsächlich Wasser abgespalten, welches das Isocyanat in Diphenylharnstoff überführt. — Die Chloroformlösung von Atractylol wird durch einige Tropfen Schwefelsäure rotbraun, später tief violett gefärbt. — Geruch eigenartig, an Maiblumen erinnernd; Geschmack bitter, etwas kratzend.

23. ***Maalialkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ s. bei Maaliharzöl, Syst. No. 4728.

8. 1.1.3-Trimethyl-2-[2³-ätho-penten-(2¹)-ylol-(2³)]-cyclohexen-(2 oder 3) $C_{16}H_{28}O = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH:CH\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH \\ H_2C\cdot CH_2 —— C\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH \\ H_2C\cdot CH{=\!=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Cyclocitrylidenessigsäureester (Syst. No. 895) und Äthylmagnesiumjodid (VERLEY, D. R. P. 160834; *C.* **1905** II, 179). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{16}: 162°. D^{15}: 0,94229.

9. Cyclogallipharol $C_{20}H_{36}O$ s. bei Cyclogallipharsäure, Syst. No. 1055.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

In diese Reihe gehören die einfachsten Phenole und aromatischen Alkohole (vgl. dazu S. **2**).

Zur Konstitution der Phenole im Hinblick auf die Desmotropie zwischen Enol- und Keto-Form vgl.: THIELE, *A.* **308**, 129; MICHAEL, *J. pr.* [2] **68**, 507.

Reinigung und Trennung von Phenolen durch Behandeln des Rohmaterials mit Chloressigsäure in alkal. Lösung, Umkrystallisieren der erhaltenen Phenoxacetsäuren oder ihrer Salze und Spalten der reinen Phenoxacetsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure: LEDERER, D. R. P. 79514; *Frdl.* **4**, 91. Isolierung und Trennung von Phenolen mit Hilfe der Verbindungen, welche manche Phenole mit $CaCl_2$, Natriumacetat, Kaliumxanthogenat usw. eingehen: Chem. Werke BYK, D. R. P. 100418; *C.* **1899** I, 764.

Eigenschaften der Phenole (auch Acidität). Siedepunkt und spezifisches Gewicht von Phenolen und ihren Äthern: PINETTE, *A.* **243**, 32. — Mischbarkeit der Lösungen von Phenolen in wäßr. Alkalien mit in Wasser unlöslichen Stoffen: SCHEUBLE, *A.* **351**, 474. Kryoskopisches Verhalten von Phenolen und substituierten Phenolen: PATERNÒ, *G.* **19**, 648; AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 689; **18**, 595; **30**, 300; *B.* **28**, 2878; AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 341. Ebullioskopisches Verhalten: MAMELI, *G.* **33** I, 468. — Assoziation von Phenolen in flüssigem Zustand: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. — Verbrennungswärmen von Phenolen und Phenoläthern: STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 311; **35**, 22; BERTHELOT, *A. ch.* [7] **6**, 15; LEMOULT, *A. ch.* [8] **1**, 516. — Elektrisches Leitvermögen von Phenolen und substituierten Phenolen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 290, 294; s. dazu HANTZSCH, *B.* **32**, 3066. Weitere Untersuchungen über die saure Natur des aromatisch gebundenen Hydroxyls in ihrer Abhängigkeit von konstitutiven Einflüssen: RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **26**, 1237; RAIKOW, *Ch. Z.* **27**, 781, 1125; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 730, 755. Siehe auch S. 108—109 unter „Phenolaten" über das Salzbildungsvermögen der Phenole.

Verhalten. Während bei den Homologen des Phenols die Oxydation der Methyle zu Carboxyl mit Hilfe der gewöhnlichen Oxydationsmittel sich nicht in glatter Weise ausführen läßt, gelingt diese Oxydation durch Erwärmen der sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Ester mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 704, 3304). Die Oxydation von Methyl zu Carboxyl wird ferner durch Schmelzen mit Kali bewirkt (BARTH, *A.* **154**, 359); vergleichende Untersuchung dieser Reaktion, die zweckmäßig durch Zusatz von PbO oder PbO_2 unterstützt wird: GRAEBE, H. KRAFT, *B.* **39**, 794. — Über Oxydation von p-alkylierten Phenolen mit Sulfomonopersäure s. BAMBERGER, *B.* **36**, 2028.

Sehr leicht zugänglich sind die Phenole der Substitution von Kern-Wasserstoff-Atomen durch Halogene, Nitro- und Sulfo-Gruppen, durch die Arylazo-Gruppe Ar·N:N— usw., wobei die Substituenten o- oder p-Stellen zum Hydroxyl aufsuchen (vgl. dazu Bd. V, S. 176—177). — Auch läßt sich die Substitution dieser Wasserstoff-Atome durch die Gruppen $-CH_2\cdot OH$, —CHO, $-CO_2H$ (Oxydationsstufen des Methyls $-CH_3$) in recht glatter Weise ausführen. Man erhält nämlich durch Zusammentritt von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart von alkal. Kondensationsmitteln Phenolalkohole, wie $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ aus $HO\cdot C_6H_5$ (LEDERER-MANASSEsche Reaktion, vgl.: LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 222; MANASSE, *B.* **27**, 2409; AUWERS, *B.* **40**, 2524; vgl. ferner BAYER & Co., D. R. P. 92309; *Frdl.* **4**, 103). Durch Einw. von Chloroform auf Phenole in Gegenwart von überschüssigem Alkali gelangt man zu Oxyaldehyden, wie $HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$ aus $HO\cdot C_6H_5$ (REIMER-TIEMANNsche Reaktion; vgl.: REIMER, *B.* **9**, 423; REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 824, 1288; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770; TRAUB, D. R. P. 80195; *Frdl.* **4**, 1287); bei dieser Reaktion geben o- und p-alky-

lierte Phenole neben Oxyaldehyden auch chlorhaltige Ketone, die sich von der desmotropen Keto-Form der Phenole ableiten (Cyclohexadienon-Derivate, wie $O:C_6H_4<^{CHCl_2}_{CH_3}$) (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 465; AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4207). Man gelangt ferner zu Oxyaldehyden, wenn man auf die Phenole wasserfreie Blausäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt und aus den hierbei zunächst entstehenden Imiden (wie $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:NH$) Ammoniak durch Salzsäure abspaltet (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1765; GATTERMANN, *A.* **357**, 313). Die Einführung des Carboxyls — z. B. Bildung von $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ aus $HO\cdot C_6H_5$ — kann man bewirken, indem man bei der REIMER-TIEMANNschen Reaktion Tetrachlormethan statt Chloroform anwendet (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1285; HASSE, *B.* **10**, 2185). Größere Wichtigkeit hat aber hierfür die KOLBEsche Reaktion erlangt, die darin besteht, daß man die trocknen Alkalisalze der Phenole in einem Strome von Kohlendioxyd erhitzt (vgl.: KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **113**, 126; **115**, 201; KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 95, 98; HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 35). Sie läßt sich auch derart durchführen, daß man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 über das trockne Alkaliphenolat leitet und das so entstandene arylkohlensaure Salz ($Ar\cdot O\cdot CO_2Na$) dann unter Druck erhitzt (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 397). Bei manchen Homologen und Analogen des Phenols — und zwar um so leichter, je mehr positive Gruppen das Phenol enthält — läßt sich die Reaktion auch ausführen, indem man CO_2 zu der über Natrium siedenden Lösung des Phenols in Lösungsmitteln (Toluol, Äther) einleitet (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 240). Zur Erklärung der KOLBEschen Reaktion s.: LOBRY DE BRUYN, TIJMSTRA BZ., *R.* **23**, 385; TIJMSTRA BZ., *B.* **36**, 1375; TIJMSTRA BZ., EGGINK, *B.* **39**, 14; K. BRUNNER, *A.* **351**, 326; MOLL VAN CHARANTE, *R.* **27**, 58.

Verwendung. Über Verwendung der einzelnen Phenole s. bei diesen (z. B. Phenol selbst, S. 133, Rohkresol, Syst. No. 524b). Gemische der Phenole des Steinkohlenteers verwendet man, um durch Kondensation mit Formaldehyd Kunstharze (Bakelit, Resinit und ähnliche Produkte) zu bereiten; Zusammenstellungen hierüber: BAEKELAND, *Ch. Z.* **33**, 317, 326, 347, 358; *Ch. N.* **99**, 200, 220; ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 129 ff.; Bd. VII [1919], S. 297 ff. Siehe ferner: LEBACH, *Z. Ang.* **22**, 1598, 2007; BAEK., *Z. Ang.* **22**, 2006.

Farbenreaktionen. Eine vielbenutzte Reaktion von Phenolen besteht darin, daß ihre wäßr. Lösungen mit neutralem Eisenchlorid eine blaue, grüne, rote oder rotviolette Färbung zeigen. Über den Bereich dieser Reaktion s.: H. SCHIFF, *A.* **159**, 164; W. WISLICENUS, *B.* **28**, 769 Anm. Zur Theorie der Reaktion s.: HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 1; RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2066. — Viele Phenole geben mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure Farbstoffe, die sich in konz. Schwefelsäure blau und in Alkalien kornblumenblau lösen; vgl. hierüber: LIEBERMANN, *B.* **7**, 248, 1098; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 885; DECKER, SSOLONINA, *B.* **36**, 2894. — Farbenreaktionen mit ammoniakalischer Kaliumferricyanid-Lösung: CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 299; mit neutralen Lösungen von Uranylsalzen: ALOY, RABEADE, *Bl.* [3] **33**, 860.

Identifizierung von Phenolen $Ar\cdot OH$ durch Herstellung ihrer Diphenylcarbamidsäureester („Diphenylurethane") $Ar\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$ mit Hilfe von Diphenylharnstoffchlorid $ClOC\cdot N(C_6H_5)_2$ in Pyridin-Lösung: HERZOG, *B.* **40**, 1831. — Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung: BEHRENS, *Fr.* **42**, 141.

Quantitative Bestimmung von Phenolen auf jodometrischem Wege: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **23**, 2753; vgl.: BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403; GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1821. Bestimmung durch Überführung der Phenole in ihre Essigsäureester mittels Essigsäureanhydrid + Pyridin: VERLEY, BOELSING, *B.* **34**, 3354.

Quantitative Bestimmung von Phenol-Hydroxylgruppen durch Überführung der Phenole mittels Diphenylharnstoffchlorids in ihre Diphenylcarbamidsäureester (vgl. oben) und Wägung des bei deren Verseifung abgespaltenen Diphenylamins: HERZOG, HANCU, *B.* **41**, 638.

Über die analytische Prüfung der Gemische von Phenol mit den drei Kresolen, wie sie im Rohphenol (roher Carbolsäure) des Steinkohlenteers vorliegen, s. LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 400, 434, 440. Siehe auch: TOTH, *Fr.* **25**, 162; STOCKMEIER, THURNAUER, *Ch. Z.* **17**, 119, 131. Über die Bestimmung des Phenol-Kresol-Gemisches, das aus Harn bei der Zersetzung mit Mineralsäure entsteht, s.: KOSSEL, PENNY, *H.* **17**, 117; NEUBERG, *H.* **27**, 123; MOOSER, *H.* **63**, 170.

Phenolate werden die Metall-Derivate der Phenole, wie $C_6H_5\cdot ONa$ usw. genannt. Die Phenole lösen sich in wäßr. Alkalien unter Bildung ihrer in Wasser leicht löslichen Alkaliphenolate auf und werden aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure wieder ausgeschieden.

Über das Vermögen der Phenole, Ammoniak zu Ammoniumsalzen zu binden, s.: HANTZSCH, *B.* **32**, 3075; **40**, 3798; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 241, 2725. Kryoskopische Versuche an Natriumphenolaten zwecks Beurteilung ihrer hydrolytischen Spaltung: H. GOLDSCHMIDT, GIRARD, *B.* **29**, 1224. Weitere Zitate betreffs der sauren Natur der Phenole s. S. 107 bei Eigenschaften. — Über Luftbeständigkeit von Natriumphenolaten s. BISCHOFF, *B.* **33**, 1606.

Funktionelle Derivate der Phenole. *Alkyläther der Phenole* (*Alkyl-aryl-äther*). Über Verseifung der Alkyläther von Phenolen durch Aluminiumchlorid s. HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3531.

Über die besondere Eignung der Alkylaryläther für Synthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid (FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktionen; vgl. Bd. V, S. 175) siehe: LEUCKART, M. SCHMIDT, *B.* **18**, 2338; GATTERMANN, *A.* **244**, 61; **357**, 315; *B.* **22**, 1129; **23**, 1149; *J. pr.* [2] **59**, 577 ff.; GATT., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1199; TUST, GATT., *B.* **25**, 3528; STOCKHAUSEN, GATT., *B.* **25**, 3535.

Methoxyl-Bestimmung (nach ZEISEL) in den Methyläthern der Phenole s. Bd. I, S. 278 bis 279.

Säurederivate der Phenole. Untersuchungen über Geschwindigkeit der Bildung von Estern (und zwar Essigsäureestern) der Phenole: MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 220; *B.* **31**, 1428; PANOW, Ж. **35**, 96; *C.* **1903** I, 1128. Über Acylierung von Phenolen durch Einwirkung von Säurechloriden (bezw. durch gleichzeitige Einw. von Säuren und Phosgen) bei Gegenwart von Pyridin s. EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 95. Über die Darstellung von Monoarylestern der Dicarbonsäuren durch Reaktion der Dicarbonsäureanhydride mit Natriumphenolaten $\left(Ar\cdot ONa + R{<}{CO \atop CO}{>}O = R{<}{CO_2Na \atop CO_2Ar}\right)$ vgl. SCHRYVER, *Soc.* **75**, 661. — Verseifungsgeschwindigkeiten von Arylestern und Benzylestern zweibasischer Säuren: BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4094.

Für die Kombination von Oxycarbonsäuren mit Phenolen besteht außer der Esterbildung (Verknüpfung durch Carboxyl) die Möglichkeit der Verknüpfung durch alkoh. Hydroxyle der Oxysäuren: Bildung von Aryloxy-carbonsäuren (wie $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$). Systematische Untersuchungen über den quantitativen Verlauf der Bildung von α-Aryloxy-fettsäureestern $Ar\cdot O\cdot CHX\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Umsetzung von Natriumphenolaten mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1249, 1261, 1269, 1608.

Über die Methoden zur Überführung der Phenole in ihre Phosphorsäureester („Phosphorylierung") s. AUTENRIETH, *B.* **30**, 2369; s. auch AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 146.

Substitutionsderivate der Phenole. Ist ein zur OH-Gruppe ortho- oder para-methyliertes Phenol in der Seitenkette durch Chlor, Brom, Jod, NO_2, Rhodan oder O·CO·R substituiert, so stellt sich häufig ein Verhalten ein, welches von substituierten Phenolen nicht zu erwarten ist: die Verbindungen sind meist alkaliunlöslich, reagieren mit Alkoholen äußerst leicht unter Austausch der substituierenden Gruppe gegen Alkoxyl, mit wäßr. Aceton unter Austausch gegen Hydroxyl. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist jedoch bei den verschiedenen Verbindungen jener Art sehr verschieden und steigt besonders mit der Zahl der in dem Molekül vorhandenen Methylgruppen. Für die infolge derartiger Substitution des Phenolcharakters beraubten Verbindungen hat man zuerst die Bezeichnung „Pseudophenole" vorgeschlagen, weil man annahm, daß sie in ihrer Struktur von den echten Phenolen abwichen. Doch ist aus ihrer kryoskopischen Untersuchung zu folgern, daß sie die Struktur echter Phenole besitzen. Will man für die alkaliunlöslichen Phenole eine zusammenfassende Bezeichnung benutzen, so empfiehlt es sich daher mehr, sie „Kryptophenole" zu nennen. Vgl. über diese Verhältnisse: AUWERS, *A.* **301**, 203; **302**, 76; **344**, 271; *B.* **32**, 17, 2978, 3440, 3583; **34**, 4256; **36**, 1878; **39**, 3160; AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3297; ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 157; **58**, 441; **59**, 239; *A.* **320**, 145; **322**, 174; **343**, 75; **349**, 67; Z., HEDENSTRÖM, *A.* **344**, 269; **350**, 269; Z., BÖTTCHER, *A.* **349**, 99; FRIES, KANN, *A.* **353**, 335; Z., v. HOHORST, *A.* **353**, 357; Z., GOLDEMANN, *A.* **362**, 201.

Halogenderivate: Über die Chlorierung von Phenolen und ihren Derivaten durch Sulfurylchlorid s. PERATONER, *G.* **28** I, 197. — Über Abspaltung von paraständigem Methyl bei der fortgesetzten Einw. von Brom im offenen Gefäß (also unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit) auf Phenole s. AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3587. Über Abspaltung von Seitenketten bei der Bromierung mit Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ s. BODROUX, *C. r.* **126**, 1284; **127**, 186.

Systematische Untersuchungen über die Umwandlungen halogenierter und zugleich o- oder p-alkylierter Phenole durch Salpetersäure: ZINCKE, *B.* **26**, 3121; *J. pr.* [2] **56**, 157;

63, 183; *A*. **328**, 261; **341**, 309; AUWERS, *B*. **30**, 755; **32**, 3440; **35**, 455; AU., RAPP, *A*. **302**, 153; AU., ANSELMINO, *B*. **35**, 131; AU., SIGEL, *B*. **35**, 425; Z., KLOSTERMANN, *B*. **40**, 679.

Vergleichende Versuche über die Enthalogenierung beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor: KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 328.

Nitrosophenole der ortho- und para-Reihe sind desmotrope Formen der Chinonoxime; sie sind entsprechend dem System dieses Handbuchs daher als funktionelle Derivate der Chinone behandelt (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 40).

Auch bei *Nitrophenolen* der ortho- und para-Reihe wird Desmotropie zwischen den Formeln der echten Nitrophenole und solchen der (chinoiden) aci-Nitrophenole — auch chromo-Nitrophenole genannt (vgl. dazu HANTZSCH, *B*. **39**, 3080) — angenommen (vgl.: ARMSTRONG, *Ch. N.* **65**, 205; *B*. **25** Ref., 753; AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 623; BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **69**, 519, 529; HANTZSCH, *B*. **69**, 1084), z. B.:

$HO-C_6H_4-NO_2$, $O:C_6H_4:NO_2H$ bezw. $O-C_6H_4-NO_2H$ (O und NO_2H verbunden)

echtes Nitrophenol, farblos — aci- oder chromo-Nitrophenol, farbig.

Nach HANTZSCH sind diejenigen Nitrophenole, welche in festem Zustande gelbe Farbe zeigen, als feste Lösungen von wenig aci-Nitrophenol in viel echtem Nitrophenol aufzufassen (H., *B*. **39**, 1086, 1100). In den Lösungen der Nitrophenole schwankt das Verhältnis der Mengen von aci-Form und echtem Nitrophenol je nach der Natur des Lösungsmittels: Ligroin- und Hexanlösungen sind fast farblos, enthalten also fast nur echtes Nitrophenol; die Menge der aci-Form ist größer in Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol und besonders in Wasser (H., *B*. **39**, 1090). In den wäßr. Lösungen der Nitrophenole befindet sich das echte Nitrophenol hauptsächlich in undissoziiertem Zustande, das aci-Nitrophenol hauptsächlich in dissoziiertem (H., *B*. **39**, 1092, 1102). Mit steigender Temperatur nimmt in den wäßr. Lösungen der Nitrophenole die Menge der aci-Form zu, beim Erkalten geht sie wieder zurück (H., *B*. **39**, 1093).

Die Salze der Nitrophenole sind farbig (s. auch FRAZER, *Am.* **30**, 309) und leiten sich nach HANTZSCH (*B*. **40**, 333; s. ferner KORCZYŃSKI, *B*. **42**, 167) — auch in der meta-Reihe — von chinoiden Formen ab; man kennt Alkalisalze von gelber und solche von roter Farbe, die von HANTZSCH als stereoisomer gedeutet werden, ferner orangefarbene Mischsalze. — Vergleich der Absorptionsspektren von Polynitrophenolen in freiem Zustand und in Salzform: BUTTLE, HEWITT, *Soc.* **95**, 1755.

Die Nitrophenole der ortho- und para-Reihe vermögen zwei Reihen von Äthern zu bilden, nämlich die echten Nitrophenoläther, deren Alkyl an das Sauerstoffatom des phenolischen Hydroxyls gebunden ist, und die aci-Nitrophenoläther, deren Alkyl an Sauerstoff der Nitro-Gruppe gebunden ist (HANTZSCH, GORKE, *B*. **39**, 1073). Letztere entstehen bei der Einw. von Alkylhalogenid auf die Silbersalze der Nitrophenole unter Ausschluß von Feuchtigkeit; sie bilden sich aber in nur sehr geringer Menge neben den echten Nitrophenoläthern und können von diesen auch nicht völlig getrennt werden. Die aci-Nitrophenoläther stellen tiefrote, undeutlich krystallinische Massen dar. Ihr Schmelzpunkt liegt mindestens 20° niedriger als derjenige der Isomeren; sie sind leichter löslich als diese. Beim Aufbewahren lagern sie sich allmählich in die echten Nitrophenoläther um; in indifferenten Lösungsmitteln geht diese Umwandlung schneller vor sich; beim Einleiten von HCl erfolgt sie momentan. Durch Wasser und durch Alkohol werden die aci-Nitrophenoläther rasch zu Nitrophenolen verseift.

Kontroverse über die im voranstehenden angeführten Ansichten betreffs der Struktur von freien Nitrophenolen, Salzen und Äthern der Nitrophenole: KAUFFMANN, *B*. **39**, 1959, 4237; HANTZSCH, *B*. **69**, 3072; **40**, 1556.

Höher nitrierte Phenole scheiden in ihrer Eigenschaft als Säuren aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ Jod ab und können daher jodometrisch bestimmt werden (SCHWARZ, *M*. **19**, 139).

1. Oxybenzol, Phenol, Carbolsäure (Acidum carbolicum) $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

Geschichtliches.

RUNGE erhielt 1834 Phenol, verunreinigt mit Kresolen, aus dem Steinkohlenteer und gab ihm den Namen Carbolsäure (*Ann. d. Physik* **31**, 75; **32**, 308). 1841 stellte LAURENT die Verbindung in reiner Form aus dem Teer dar, analysierte sie und nannte sie Phenolsäure (acide phénique) oder Phenylhydrat (*A. ch.* [3] **3**, 198; *A*. **43**, 203). Der Name Phenol rührt von GERHARDT her (*Revue scientifique* **10**, 210 [1841]; zitiert nach *Grh.* **3**, 16). Die erste vom Benzol ausgehende künstliche Darstellung des Phenols stammt von HUNT (*J*. **1849**, 391),

der es 1849 durch Einw. von Silbernitrit auf salzsaures Anilin erhielt; 1867 folgte die Darstellung durch Verschmelzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Ätzkali (WURTZ, *C. r.* **64**, 749; *A.* **144**, 121; KEKULÉ, *C. r.* **64**, 753; *Z.* **1867**, 300). Seit etwa 1860 wird krystallisiertes Phenol großtechnisch hergestellt (G. LUNGE, H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. I [Braunschweig 1912], S. 21, 22; vgl. Bericht über die Pariser Ausstellung von 1867, *Chem. N.* **16**, 57).

Vorkommen.

Im kaukasischen Erdöl, und zwar in dessen Destillationsrückständen (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. **13**, 180). — Im Bibergeil (Castorium) in sehr kleiner Menge (WÖHLER, *A.* **67**, 360). — Im Holz, in den Nadeln und Zapfen der Kiefer (pinus silvestris) (GRIFFITHS, *Chem. N.* **49**, 95). — Im Pferdeharn findet sich Phenol in Form des Kaliumsalzes des Schwefelsäuremonophenylesters $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3K$ (BAUMANN, *B.* **9**, 55, 1389; *H.* **2**, 335). In geringerer Menge kommt dieses Salz im Harn von Mensch und Hund vor (BAUMANN, *H.* **2**, 335). Über die Mengen von Phenol, die im normalen Harn des Menschen täglich ausgeschieden werden, s.: MUNCK, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **12**, 144; E. SALKOWSKI, *B.* **9**, 1596; **10**, 842; BRIEGER, *H.* **2**, 243; NEUBERG, *H.* **27**, 133. Eine geringe Menge Phenol findet sich im menschlichen Harn auch an d-Glykuronsäure gebunden (P. MAYER, NEUBERG, *H.* **29**, 271). Phenol findet sich als konstanter Bestandteil in den menschlichen Faeces (BRIEGER, *B.* **10**, 1032; *J. pr.* [2] **17**, 134). Ausführliche Literatur über die Phenolausscheidung des normalen und kranken Organismus findet man bei EINBECK in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 531.

Bildungen.

Phenol entsteht neben Indol und anderen Produkten bei der Fäulnis von Eiweißkörpern mit Pankreas (BAUMANN, *B.* **10**, 685; *H.* **1**, 63; BAUMANN, BRIEGER, *H.* **3**, 152; vgl. ODERMATT, *J. pr.* [2] **18**, 249). Bei der Fäulnis von Fibrin und Leberamyloid, neben Indol (WEYL, *H.* **1**, 339). — Bei der Destillation der Steinkohle, daher im Steinkohlenteer enthalten (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 69; **32**, 308; LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 195; *J. pr.* [1] **25**, 401; *A.* **43**, 203). Bei der Destillation der Braunkohle, daher im Braunkohlenteer enthalten (ROSENTHAL, *Ch. Z.* **14**, 870). Bei der Destillation des Torbanits von Neu-Südwales (PETRIE, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **24**, 1002; *C.* **1905** II, 1510). Bei der Destillation von bituminösem Schiefer, daher im Kreosot des Schieferöls („Green-Naphtha") enthalten (GRAY, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 845). Bei der trocknen Destillation von Holz, findet sich daher im Holzteer (DUCLOS, *A.* **109**, 136; MARASSE, *A.* **152**, 63). Bei der Destillation der Gelatine (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* **1**, 279, 293).

Leitet man Acetylen in eine ca. 30%ige rauchende Schwefelsäure, so gewinnt man nach dem Verdünnen mit Wasser durch Neutralisation mit Kalilauge außer dem Kaliumsalz der Acetaldehyddisulfonsäure eine Substanz $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$ (Kaliumsalz der „Triacetylentetrasulfonsäure", Bd. I, S. 244), die beim Erhitzen, am besten mit Ätzkali, Phenol liefert (BERTHELOT, *C. r.* **68**, 540; *A.* **154**, 133; *C. r.* **127**, 908; **128**, 334; *A. ch.* [7] **17**, 289). SCHRÖTER (*B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 115, 132) konnte nach diesem Verfahren kein Phenol erhalten. — Phenol entsteht neben vielen anderen Produkten bei der Destillation von 20 Tln. Glycerin mit 3 Tln. Calciumchlorid (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* **8**, 254).

Beim Einleiten von Luft in siedendes Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *C. r.* **86**, 885; *A. ch.* [6] **14**, 435). Geringe Mengen Phenol entstehen, wenn man Benzoldämpfe mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt und das in einem Kühler kondensierte Produkt in 1%ige wäßr. Kalilauge gelangen läßt (NENCKI, GIACOSA, *H.* **4**, 339). Bei Behandlung von Benzol mit Luft und Wasser in Gegenwart von Phosphor am Sonnenlicht, neben Oxalsäure (LEEDS, *B.* **14**, 975). Beim Kochen von Benzol mit 1,2%igem Wasserstoffsuperoxyd, neben Oxalsäure (LEEDS, *B.* **14**, 976). Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat auf Benzol bei 45°, neben Brenzcatechin, Hydrochinon und einem amorphen Produkt (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2018). Beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und Wasser unter Luftzutritt (HOPPE-SEYLER, *B.* **12**, 1552). Benzol wird vom Hund als Phenol ausgeschieden, das als Schwefelsäuremonophenylester (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 264), z. T. auch in Bindung mit d-Glykuronsäure (SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **14**, 306) auftritt. — Phenol entsteht aus Brombenzol beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 220° neben Anisol und etwas Benzol (BLAU, *M.* **7**, 622, 625). — Beim Schmelzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Ätzkali (WURTZ, *C. r.* **64**, 749; *A.* **144**, 121; KEKULÉ, *C. r.* **64**, 753; *Z.* **1867**, 300) oder Ätznatron. Nach DEGENER (*J. pr.* [2] **17**, 402) ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Menge des entstandenen Phenols bei der Verwendung von Ätznatron bedeutend geringer als bei der von Ätzkali. — Phenol entsteht bei der Oxydation von Phenylhydrazin mit Arsensäure (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 1043), desgleichen mit Chromsäure oder Dichromatlösung (OE. DE CO., *C. r.* **127**, 1028). Bei Einw.

von Silbernitrit auf salzsaures Anilin in heißer wäßr. Lösung (HUNT, *J.* **1849**, 391; A. W. HOFMANN, *A.* **75**, 359). Beim Kochen von Benzoldiazonium-nitrat (GRIESS, *A.* **137**, 46), -bromid oder -sulfat (GRIESS, *A.* **137**, 67) mit Wasser. Aus Benzoldiazoniumhydroxyd in Wasser mit Kupferpulver bei 0° (HANTZSCH, *B.* **31**, 344). Aus o-, m- und p-Oxy-benzoldiazoniumchlorid beim Erwärmen mit Alkohol oder Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 229, 233, 234). — Durch Einw. von Sauerstoff auf eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (BODROUX, *C. r.* **136**, 158), neben anderen Produkten (WUYTS, *C. r.* **148**, 930). — Phenol entsteht, wenn man Cyclohexen-(1)-on-(3) in CS_2 mit 2 At.-Gew. Brom in CS_2 behandelt, das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand mit Eisessig kocht (KOETZ, GÖTZ, *A.* **358**, 197). — Phenol entsteht beim Leiten von Dämpfen des Brenzcatechins, Resorcins oder Hydrochinons mit Wasserstoff über Nickel bei 250° (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 428). Aus Quercit bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), neben anderen Produkten (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 75).

Aus Salicylsäure beim Erhitzen im Rohr auf 250—260° (KLEPL, *J. pr.* [2] **25**, 464; vgl. GRAEBE, *A.* **139**, 143), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 220—230° (GRAEBE, *A.* **139**, 143), beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder verd. Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° (GRAEBE, *A.* **139**, 143), beim Erhitzen mit 8—10 Tln. Ätznatron auf 340—350° (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257), bei der Destillation mit Kalk (GERHARDT, *A.* **45**, 21; *A. ch.* [3] **7**, 221). Aus m-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen mit 8 bis 10 Tln. Ätznatron auf eine 360° übersteigende Temperatur (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257; vgl. KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 433). Aus m-Oxy-benzoesäure bei der Destillation mit Kalk (ROSENTHAL, *Z.* **1869**, 627; LADENBURG, *B.* **7**, 1686) oder aus ihrem Calciumsalz bei der Destillation (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 134). Aus m-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen mit $3^1/_2$ Mol.-Gew. Baryt auf 350° (KLEPL, *J. pr.* [2] **27**, 160). Aus p-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen (G. FISCHER, *A.* **127**, 147; GRAEBE, *A.* **139**, 145; KLEPL, *J. pr.* [2] **25**, 464; **28**, 194), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200—210° (GRAEBE, *A.* **139**, 145), beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure oder verd. Schwefelsäure im Rohr auf 135—140° (GRAEBE, *A.* **139**, 145). Aus p-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen mit 8—10 Tln. Ätznatron auf eine 355° übersteigende Temperatur (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257), oder aus ihrem Natrium- oder Kaliumsalz beim Erhitzen auf 240—250° (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **13**, 425, 431), sowie aus ihrem Calciumsalz bei der Destillation (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 132). Aus p-Oxy-benzoesäure bei der Fäulnis mit Pankreas (BAUMANN, *B.* **10**, 686; *H.* **1**, 65). Phenol bezw. Schwefelsäuremonophenylester findet sich nach der Verfütterung von p-Oxybenzoesäure an Hunde im Harn dieser Tiere (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 262; BAUMANN, *H.* **3**, 252). — Bei der Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* **45**, 25). Phenol entsteht beim Behandeln von p-Hydrocumarsäure mit faulendem Pankreas, neben p-Kresol und p-Oxy-phenylessigsäure (B., *H.* **4**, 312). — p-Äthyl-phenol zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in Phenol und Äthylen (CHRUSCHTSCHOW, *B.* **7**, 1166). In analoger Weise entstehen aus p-tert.-Butyl-phenol Phenol und Isobutylen (STUDER, *A.* **211**, 248). Phenol entsteht beim Destillieren von Paracumaron $(C_8H_6O)_4$ (Syst. No. 2367) (KRAEMER, SPILKER, *B.* **33**, 3259).

Darstellung.

Darstellung im großen. a) Aus Steinkohlenteer. Zur Fabrikation des Phenols dient das sog. „Carbolöl", das zur Hauptsache aus dem „Mittelöl" des Steinkohlenteers herausfraktioniert und mit entsprechenden Fraktionen des „Leichtöls" und „Schweröls" vereinigt, zwischen 160° und 250° siedet. Es enthält 25—40% Phenole, unter denen Phenol überwiegt, neben 25—40% Naphthalin und 7% Basen. In Kühlhäusern wird das Naphthalin möglichst zur Ausscheidung gebracht. Das abgetropfte Carbolöl liefert nunmehr eine Fraktion 160—205° mit 35—40% Phenolen. Diese werden ihr durch Schütteln mit Natronlauge entzogen (vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 197). Wendet man hierbei eine zur Aufnahme aller vorhandenen Phenole unzureichende Menge Lauge an, so wird von dieser zunächst nur das Phenol selbst aufgenommen, während die Kresole erst bei erneuter Behandlung mit Lauge gelöst werden (BEHRENS, *D.* **208**, 367; DAVIS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 233; *B.* **28** Ref., 595). Durch längeres Einleiten von Dampf treibt man aus der alkal. Flüssigkeit die in ihr gelösten Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen über; man filtriert dann von ausgeschiedenen harzigen Bestandteilen ab und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd (LUNGE, *Ch. Z.* **7**, 29) die Phenole aus. Sie geben bei der fraktionierten Destillation krystallisierendes Phenol. Die Ausbeute beträgt 0,3—0,5% des Teers (G. LUNGE, H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. I [Braunschweig 1912], S. 724, 772). — Zum Extrahieren der Phenole ist auch Kalkmilch vorgeschlagen worden (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 147999; *C.* **1904** I, 134). Zur Zersetzung der alkal. Lösung der Phenole ist früher auch Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure) oder Natriumdisulfat verwendet worden (vgl. LUNGE, KÖHLER, S. 742). Durch fraktionierten Zusatz von Säure zur alkal. Lösung kann man zuerst die Kresole zur Abscheidung bringen, darauf das Phenol selbst (H. MÜLLER,

Z. **1665,** 271). Trennung des Phenols von den Kresolen durch fraktionierte Neutralisation des Phenolgemisches mit heißem Barytwasser und Krystallisation oder durch Überführung des Phenolgemisches in die Bariumsalze und fraktionierte Lösung des Salzgemisches: RIEHM, D. R. P. 53307; *Frdl.* **2,** 9. Nach A. FRIEDLÄNDER (D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650) kann eine Trennung des Phenols von seinen Homologen darauf gegründet werden, daß es sich im Gegensatz zu seinen Homologen in verd. wäßr. Lösungen von benzolsulfonsaurem Natrium oder ähnlichen Salzen sehr leicht löst.

Zur Reingewinnung kann die Überführung in das krystallisierte Phenolhydrat dienen, das beim Schütteln des Rohphenols mit 5—10% Wasser entsteht, durch Zentrifugieren abgetrennt und durch Destillation wieder zerlegt wird (CALVERT, *Chem. N.* **11,** 114; **16,** 57, 298; *Z.* **1665,** 530; MARCELL, *Chem. N.* **37,** 105; LUNGE, KÖHLER, S. 754).

h) Aus benzolsulfonsaurem Natrium. Man verschmilzt benzolsulfonsaures Natrium mit überschüssigem Ätznatron bei 340° in eisernen, mit Rührwerk versehenen Kesseln, gibt zur Schmelze so viel Wasser, daß der größte Teil des entstandenen Natriumsulfits ungelöst bleibt und fällt aus dem Filtrat mit Schwefelsäure oder Schwefeldioxyd das Phenol aus (vgl. G. COHN in F. ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 35).

Darstellung im kleinen aus Anilin. Zu einer noch heißen Mischung von 50 g Wasser und 20 g konz. Schwefelsäure gibt man 10 g Anilin, fügt 100 g Wasser hinzu, läßt unter Kühlung mit kaltem Wasser eine Lösung von 8,5 g $NaNO_2$ in 40 g Wasser zufließen, erwärmt $^1/_2$ Stde. auf 40—50° und destilliert das Phenol mit Wasserdampf über. Man sättigt das Destillat mit NaCl und äthert das Phenol aus (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 228).

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Farblose Nadeln von charakteristischem Geruch (LAURENT, *A. ch.* [3] **3,** 198). Chemisch reines Phenol zerfließt nicht und bleibt an der Luft dauernd farblos (WEGER, *Z. Ang.* **22,** 393). Krystallographisches: GROTH, *Ch. Kr.* **4,** 72. Über zwei Krystallarten des Phenols und ihre gegenseitige Umwandlung vgl.: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [4] **9,** 250; *Ph. Ch.* **69,** 571; BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39,** 3872. — F: 43° (SCHOORL, *C.* **1903** II, 449), 42,5—43° (BÉHAL, CHOAY, *C. r.* **118,** 1211; *Bl.* [3] **11,** 603), 42,25° (LOWE, *Chem. N.* **16,** 57). Erhöbung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **26,** 663. Erstarrungspunkt: 40,9° (EGER, *Pharm. Ztg.* **48,** 210), 40,5° (WEGER, *Z. Ang.* **22,** 393). Der Erstarrungspunkt wird durch Spuren von Wasser stark erniedrigt (WEGER, *Z. Ang.* **22,** 393). — Kp_{770}: 183° (SCHOORL, *C.* **1903** II, 459); $Kp_{761,3}$: 182,3—182,5° (LADENBURG, *B.* **7,** 1687); Kp_{760}: 181,4° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26,** 603), 181,3° (korr.) (WUYTS, *Bl.* [4] **5,** 409); $Kp_{742,19}$: 178,8° (CALVERT, *Chem. N.* **16,** 57); Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26,** 603. — D_{20}^{20}: **1,0722** (berechnet für flüssiges Phenol aus dem bei 40° ermittelten spez. Gewicht) (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122,** 559); D^{21}: **1,0598** (GLADSTONE, *Soc.* **45,** 245); $D^{22,1}$: **1,0597** (KOPP, *A.* **95,** 313); D^{46}: 1,0561; D^{56}: 1,0469 (LADENBURG, *B.* **7,** 1687); D_{35}^{35}: **1,0677**; D_{40}^{40}: 1,0656; D_{50}^{50}: 1,0616; D_{60}^{60}: 1,0580; D_{70}^{70}: 1,0546; D_{80}^{80}: 1,0516; D_{90}^{90}: 1,0492; D_{100}^{100}: 1,0479 (PERKIN, *Soc.* **69,** 1182); D_4^{40}: 1,0591; D_4^{45}: 1,0545 (BEDSON, WILLIAMS, *B.* **14,** 2551); $D^{34,8}$: 1,0452; $D^{108,2}$: 0,9972; D^{150}: 0,9891 (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868); $D^{58,5}$: 1,0387 (PINETTE, *A.* **243,** 33); $D_4^{82,7}$: 1,0213 (EIJKMAN, *R.* **12,** 177); D_{100}^{100}: 1,0532 (THÖRNER, *C.* **1906** I, 2002). Ausdehnungskoeffizient: PINETTE, *A.* **243,** 33; KREMANN, EHRLICH, *M.* **28,** 851. Ausdehnung zwischen 0—100°: THÖRNER, *C.* **1906** I, 2002.

n_α^{20}: **1,54447**; n_β^{20}: 1,56357; n_γ^{20}: 1,57555 (im unterkühlten Zustande) (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122,** 559); n_α^{40}: 1,53618; n_β^{40}: 1,55496; n_α^{45}: 1,0545; n_β^{45}: 1,53386 (BEDSON, WILLIAMS, *B.* **14,** 2551); $n_\alpha^{82,7}$: 1,51739; $n_\beta^{82,7}$: 1,53565 (EIJKMAN, *R.* **12,** 177); n_D^{21}: **1,5509** (GLADSTONE, *Soc.* **45, 245**). — Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **67,** 1351. Fluorescenz im Ultraviolett: BA., EW., *Soc.* **67,** 1351; LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41,** 2990. Die alkoh. Lösung des Phenols zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft blauviolette Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618; vgl. KOW., *C. r.* **148,** 280).

Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16,** 82. Oberflächenspannung: KREMANN, EHRLICH, *M.* **28,** 868; BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868; HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91,** 441. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66,** 395. Innere Reibung: KREMANN, EHRLICH, *M.* **26,** 877.

Latente Schmelzwärme: PETTERSSON, *J. pr.* [2] **24,** 161. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 734,2 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] **13,** 329), bei konstantem Vol.: 731,9 Cal., bei konstantem Druck: 732,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.*

[2] **45**, 333). Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmiges Phenol bei konstantem Druck: 768,76 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343).

Magnetische Susceptibilität: MESLIN, *C. r.* **140**, 237; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **89**, 1239. — Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 298, 310. Dielektrizitätskonstante bei -185^0: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564. Dielektrizitätskonstante in Benzol und m-Xylol: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1001. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 316; **9**, 133, 135, 137. — Elektrisches Leitvermögen: BARTOLI, *G.* **15**, 401. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18^0: $1,3\times10^{10}$ (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 18, 20; *Ph. Ch.* **32**, 137; vgl. HANTZSCH, BARTH, *B.* **35**, 224). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. — Phenol verhält sich gegen Helianthin und Phenolphthalein neutral, gegen Wasserblau (Poirierblau) aber einbasisch (ENGEL, *A. ch.* [6] **8**, 568; IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Reagiert bei ziemlicher Verdünnung noch deutlich sauer auf empfindliches Lakmuspapier (HANTZSCH, BARTH, *B.* **35**, 213). Phenol verbindet sich mit Alkalien und Erdalkalien zu salzartigen Verbindungen (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 202; *A.* **43**, 206). Wärmetönung bei Neutralisation mit Natronlauge: WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 574; Ж. **18**, 27; vgl. PLOTNIKOW, Ж. **33**, 51; *C.* **1901** I, 1003. Kryoskopischer Nachweis der Hydrolyse des Natriumphenolats in wäßr. Lösung: GOLDSCHMIDT, GIRARD, *B.* **29**, 1224. Messung der Hydrolyse des Natriumphenolats durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit: HAN., *B.* **32**, 3077, 3079; WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 18, 20; *Ph. Ch.* **32**, 137; HAN., BARTH, *B.* **35**, 224. Messung der Hydrolyse des Natriumphenolats durch Verseifung von Methylacetat: HAN., *B.* **32**, 3081. Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes auf Grund der fraktionierten Destillation einer wäßr. Lösung: NAUMANN, MÜLLER, LANTELME, *J. pr.* [2] **75**, 65. Hydrolyse des Kaliumsalzes, bestimmt durch Verseifung von Äthylacetat: SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 175. Wird aus der alkal. Lösung bei Zimmertemperatur durch CO_2 ausgefällt (LUNGE, *Ch. Z.* **7**, 29), treibt aber aus Kaliumcarbonat beim Kochen mit Wasser CO_2 aus (BAUMANN, *B.* **10**, 686). Phenol löst sich bei 40^0 in 2 Vol. Ammoniak (D: 0,96) zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei $17-18^0$ trübt (HAMBERG, *B.* **4**, 751). Salzbildung mit Ammoniak: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 241, 2725; BUCH, *B.* **41**, 692. Absorptionsgeschwindigkeit für gasförmiges Ammoniak: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 314. Über die Acidität des Phenols vgl. ferner: RAIKOW, *Ch. Z.* **27**, 781; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 731. Phenol steht hinsichtlich des Säurecharakters zwischen Malonester und Acetessigester (VORLÄNDER, *B.* **36**, 281).

Phenol in Mischung und als Lösungsmittel.

Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 308; ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 452; SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **29**, 579; TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 184. 100 Tle. Wasser lösen bei 15^0 8,2 Tle. Phenol, 100 Tle. Phenol lösen bei 15^0 37,4 Tle. Wasser (SCHOORL, *C.* **1903** II, 459). Phenol löst sich bei $16-17^0$ in 15 Tln. Wasser (HAMBERG, *B.* **4**, 751). Ist in Wasser von 20^0 zu 8,40 Gewichtsprozent löslich (FÜHNER, *B.* **42**, 888). Die Temperatur, oberhalb welcher Phenol mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist (obere kritische Lösungstemperatur) liegt bei $65,3^0$ (TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 184). Erstarrungspunkt von Phenol-Wasser-Gemischen: PATERNÒ, AMPOLA, *G.* **27** I, 523. Dampfdrucke der Gemische von Phenol und Wasser: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **35**, 461; **39**, 485; VAN DER LEE, *Ph. Ch.* **33**, 628. Regelmäßigkeiten beim Destillieren verd. wäßr. Phenollösungen: NAUMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 225. Viscosität der wäßr. Lösungen des Phenols: SCARPA, *C.* **1904** II, 953. Veränderung der kritischen Lösungstemperatur durch Zusätze: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 186. Beeinflussung der Wasserlöslichkeit des Phenols durch andere Verbindungen: FÜHNER, *B.* **42**, 887. Durch einen Zusatz von benzolsulfonsaurem Natrium wird Phenol in Wasser sehr leicht löslich (A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650). Bildung von Phenol-Hydrat s. S. 136 bei additionellen Verbindungen. — Phenol mischt sich mit verflüssigtem Ammoniak in jedem Verhältnis (BUCH, *B.* **41**, 692). In verflüssigter schwefliger Säure ist es mit gelber Farbe leicht löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Verhalten zu flüssigem Kohlendioxyd s. S. 128. — Phenol mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther und Alkohol (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 199; *A.* **43**, 204). Wärmetönung beim Mischen mit Alkohol: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. 1 Tl. Phenol löst sich bei 16^0 in 40 Tln. Benzin (D: 0,659), bei 41^0 in 3 Tln., bei 42^0 in 2 Tln., bei 43^0 in 1 Tl. Benzin (SCHWEISSINGER, *Pharm. Ztg.* **30**, 259). Löslichkeit von Phenol in Paraffinum liquidum zwischen 17^0 und 44^0: SCHWEISSINGER. Wärmetönung beim Mischen von Phenol mit Chloroform, Benzol und Pyridin: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Dichte der Mischungen von Phenol und Trimethylcarbinol: PATERNÒ, MIELI, *R. A. L.* [5] **17** I, 397; *G.* **38** II, 137. Dampfdrucke und Siedepunkte von Gemischen von Phenol und Aceton: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **39**, 500, 507. Über die Bildung fester Lösungen mit Cyclohexanol vgl.: MASCARELLI, PESTALOZZA, *R. A. L.*

[5] **17** I, 601; *G.* **39** I, 218. Gleichgewicht von Phenol und Anilin: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **29**, 581, 583, 584, 585; vgl. LIDBURY, *Ph. Ch.* **39**, 460. Gleichgewicht zwischen Phenol und p-Toluidin, o-Toluidin, m-Xylidin, β-Naphthylamin und Dimethylanilin: KREMANN, *M.* **27**, 98. — Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Chloroform, zwischen Wasser und Bromoform, zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff: HERZ, LEWY, *C.* **1906** I, 1728, zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* **37**, 4747, zwischen Wasser und Aceton: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **33**, 78, 88. Dampfdrucke und Siedepunkte der Gemische von Phenol, Aceton und Wasser: SCHR., *Ph. Ch.* **39**, 491, 507; **40**, 440; **41**, 331. Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff: HERZ, LEWY, *C.* **1906** I, 1728, zwischen Wasser und Benzol: NERNST, *Ph. Ch.* **8**, 117; ROTHMUND, WILSMORE, *Ph. Ch.* **40**, 623, zwischen Wasser und Toluol, Wasser und m-Xylol: HERZ, FISCHER, *B.* **38**, 1143. Gleichgewicht zwischen Phenol, Wasser und Triäthylamin: MEERBURG, *Ph. Ch.* **40**, 673, zwischen Phenol, Wasser und Anilin: SCHR., *Ph. Ch.* **29**, 577; **30**, 460. Dampfdrucke der Gemische von Phenol, Anilin und Wasser: SCHR., *Ph. Ch.* **35**, 477.

Additionelle Verbindungen des Phenols mit solchen Komponenten, welche in diesem Handbuch vor Phenol behandelt sind, s. S. 136 und 137; additionelle Verbindungen mit anderen Komponenten sind bei diesen angeordnet.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 72 (EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 515). Kryoskopisches Verhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **89**, 567. Kryoskopisches Verhalten von Thiophenol in Phenol: BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] **13** II, 181; *G.* **34** II, 355. Assoziation verschiedener Säuren in Phenollösung: ROB., *Soc.* **83**, 1425; **85**, 1617, verschiedener Ester in Phenollösung: ROB., *Soc.* **87**, 1574. Kryoskopisches Verhalten von Phenol in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 732, in Benzol: BECK., *Ph. Ch.* **2**, 728; PATERNÒ, *G.* **19**, 649, 651; AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 696; BRUNI, *G.* **28** I, 249, in p-Xylol: BRUNI, *G.* **28** I, 249, in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **18**, 599; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 345, in Anilin (AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 45), in Dimethylanilin (AM., RI., *G.* **27** I, 65). — Molekulare Siedepunktserhöhung: 34,40 (BECKMANN, GABEL, *B.* **39**, 2613). Ebullioskopisches Verhalten von Phenol in Benzollösung: BRUNI, *G.* **28** I, 251; MAMELI, *G.* **33** I, 468.

Phenol löst in der Wärme Schwefel (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 199; *A.* **43**, 204). Löst in der Hitze Indigotin, das beim Erkalten auskrystallisiert (MÉHU, *J.* **1872**, 682). Lösungsvermögen der Lösung von Phenol in wäßr. Alkalien für wasserunlösliche Substanzen (z. B. Heptan, Toluol): SCHEUBLE, *A.* **351**, 476.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. Phenol liefert beim Durchleiten durch ein eisernes, auf 700—800° erhitztes Rohr als wesentliche Zersetzungsprodukte Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohle und Teer, während Benzol und aliphatische Kohlenwasserstoffe (Methan und Äthylen) nur in untergeordneter Menge gebildet werden (MÜLLER, *J. pr.* [2] **58**, 27). Zersetzung von Metallphenolaten durch Wärme s. S. 121. — Bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in mit etwas Wasser versetztem Ätzkali bei 200° mit Wechselströmen entstehen Salicylsäure und wenig Xanthon (Syst. No. 2467) (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 3212). Bei der Elektrolyse einer mit überschüssigem $MgSO_4$ und $Mg(HCO_3)_2$ versetzten wäßr. Lösung von Phenol mit Wechselströmen entstehen Schwefelsäuremonophenylester, Brenzcatechin, Hydrochinon, 4.4'-Dioxy-diphenyl (Syst. No. 563), Ameisensäure, Buttersäure (?), n-Valeriansäure (?), Oxalsäure, Malonsäure (?) und Bernsteinsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **29**, 235) und etwas Cyclohexanon (D., *J. pr.* [2] **38**, 67). Über die Elektrolyse einer Lösung von Phenol in Kalilauge an Kohlenelektroden s. BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* **14**, 103. Zersetzung von Phenol durch schwache elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. Verhalten gegen Teslaströme: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; **28**, 694. Verhalten bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622.

Oxydation. Die meisten Phenolsorten färben sich an Licht und Luft mehr oder weniger rot. Während nach WEGER (*Z. Ang.* **22**, 393) reines Phenol an der Luft dauernd farblos bleibt, nach KERN (*Ch. Z.* **17**, 707) auch das aus Braunkohlenkreosot isolierte Phenol sich an der Luft nicht verändert, kann nach SCHNEIDER (*P. C. H.* **31**, 68) und FABINI (*Ch. I.* **15**, 148; *B.* **25** Ref., 386) auch bei reinstem, synthetisch erhaltenem Phenol die Färbung eintreten. Nach BIDET (*C. r.* **108**, 521) bleibt Phenol, das aus thiophenfreiem Material hergestellt ist, farblos. Ammoniak und Ammoniumverbindungen beschleunigen den Rötungsprozeß (HAGER, *P. C. H.* **24**, 447; HANKÓ, *Ch. Z.* **19**, 1143; *B.* **25** Ref., 386; MYLIUS, *P. C. H.* **28**, 73), desgl. Spuren gewisser Metalle, namentlich Kupfer (SCHNEIDER, *P. C. H.* **31**, 68; KREMEL, *Ch. I.* **9**, 84; HANKÓ, *B.* **25** Ref., 386; KOHN, FRYER, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 107; *Ch. Z.* Rep. **17**, 98), ferner Eisen (FAHLBUSCH, *P. C. H.* **28**, 6; WALTER, *Ch. Z.* **23** Rep., 47); auch der Bleigehalt der Glasgefäße wird für das Auftreten der Färbung verantwortlich gemacht (MEYKE, *B.* **18**, 2513). Aber auch Phenolsorten, die völlig metallfrei sind, nehmen

die Rotfärbung an (FABINI, *Ch. I.* **15**, 148; EBELL, *B.* **17** Ref., 69). Das Entstehen der Rotfärbung wird als ein Oxydationsvorgang angesehen (HANKÓ, *Ch. Z.* **19**, 1143; *B.* **25** Ref., 386; KOHN, FRYER, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 107; *Ch. Z.* 17 Rep., 98), weil Luft und Feuchtigkeit auch im Dunkeln die Rötung erzeugen, während Licht ohne diese beiden Faktoren wirkungslos ist (KOHN, FRYER) und auch keine Färbung hervorruft, wenn man das Phenol in Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre schüttelt (GIBBS, *C.* **1909** I, 1092; *Chem. N.* **100**, 96). Als Oxydationsprodukte treten Chinon, Brenzcatechin und andere Produkte auf; gießt man Phenol, das längere Zeit gestanden und sich gerötet hat, in Wasser, so entsteht ein roter Niederschlag; in Lösung läßt sich Brenzcatechin nachweisen (GIBBS, *C.* **1909** I, 1092; II, 597). Zur Frage des Auftretens von Wasserstoffsuperoxyd bei der Färbung des Phenols vgl. RICHARDSON, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 415; vgl. dagegen BACH, *B.* **27** Ref., 790. Phenol kann durch Zusatz geringer Mengen SO_2 farblos erhalten werden (REUTER, *C.* **1905** I, 1012). Zinn und Zinnoxydulsalze hindern das Entstehen der Färbung bezw. zerstören sie (HANKÓ, *Ch. Z.* **19**, 1143; *B.* **25** Ref., 386; vgl. HOFMANN, D. R. P. 67693, 67696). In innen paraffinierten Glasflaschen bleibt Phenol farblos (WALTER, *Ch. Z.* **23** Rep., 47). Rot gewordenes Phenol kann durch Destillation wieder farblos erhalten werden; der Farbstoff bleibt im Rückstand als rotbraune oder violettrote Masse (HAGER, *P. C. H.* **26**, 7; KÜHL, *C.* **1906** I, 345). Auch durch Gefrierenlassen des mit etwas Alkohol vermischten Phenols, wobei der Farbstoff im Alkohol gelöst bleibt, kann Phenol wieder farblos erhalten werden (DEMANT, *Ch. Z.* 11 Rep., 78). Weiteres über die Rotfärbung des Phenols s. G. LUNGE, H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. I [Braunschweig 1912], S. 757.

Phenol brennt an der Luft mit rußender Flamme (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 199).

Elektrochemische Oxydation des Phenols s. S. 115. — Phenol wird durch Ozon zu Hydrochinon, Chinon, Brenzcatechin, CO_2 und Glyoxylsäure oxydiert (GIBBS, *Chem. N.* **100**, 68, 81, 94; *C.* **1909** II, 597; vgl. OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 135). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in warmer neutraler oder schwach saurer Lösung entsteht Brenzcatechin neben Hydrochinon (MARTINON, *Bl.* [2] **43**, 156). Oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart eines Eisensalzes, so erhält man Brenzcatechin, Hydrochinon und Chinon (MARTINON). Phenol zersetzt in Gegenwart von Wasser Bariumsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung (TANATAR, *B.* **36**, 1895). Bei der Oxydation von Phenol sowohl mittels neutralisierter als auch mittels schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelösung entstehen Brenzcatechin und Chinhydron (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **66**, 486). Phenol wird in wäßr. Natronlauge von Kaliumpersulfat zu dem Kaliumsalz des Schwefelsäuremono-[p-oxy-phenyl]-esters (Syst. No. 555) oxydiert (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 126). — Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol s. S. 117. — Bei der Oxydation von Phenol mit Chromsäure erhält man Phenochinon $C_{18}H_{16}O_4$ (Syst. No. 671) (WICHELHAUS, *B.* **5**, 248). Phenol reagiert mit CrO_2Cl_2 unter Bildung eines braunen chromhaltigen Produktes, das bei der Behandlung mit Wasser 4.4'-Dioxy-diphenyläther liefert (ÉTARD, *Bl.* [2] **26**, 276; *A. ch.* [5] **22**, 283). — Bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd entstehen Diphenylenoxyd und Xanthon (GRAEBE, *B.* **7**, 397; *A.* **174**, 191; *A.* **254**, 279; BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 398; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 192). — Phenol gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure, m-Oxy-benzoesäure, 3.3'-Dioxy-diphenyl, β-Diphenol und ein Harz, das beim Glühen mit Zinkstaub 1.4-Diphenylbenzol liefert (BARTH, *A.* **156**, 93; *B.* **11**, 1332). Beim Schmelzen von Phenol mit Ätznatron werden Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 417; vgl. dazu GAUTIER, *Bl.* [2] **33**, 585). Beim Schmelzen von Phenol mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 330° entsteht — wohl aus sich zunächst bildenden Diphenolen — nur Salicylsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 801). — Bei der Oxydation von Phenol mit wäßr. Permanganatlösung entsteht viel Oxalsäure neben etwas Salicylsäure (HENRIQUES, *B.* **21**, 1620). Beim Behandeln von Phenol mit schwefelsaurer Permanganatlösung bildet sich 4.4'-Dioxy-diphenyl (DIANIN, Ж. **23**, 508; *B.* **25** Ref., 335). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung bei 0° entstehen Mesoweinsäure, Oxalsäure und CO_2 (DÖBNER, *B.* **24**, 1755). — Phenol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Reduziert verd. Goldchlorid-chlorwasserstoff-Lösung langsam unter Dunkelrosafärbung (GARBOWSKI, *B.* **36**, 1216). — Beim Erhitzen einer alkal. Phenollösung mit Nitrobenzol auf 150° wird Oxalsäure gebildet, während das Nitrobenzol zu Azobenzol reduziert wird (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] **31**, 542).

Oxydation des Phenols im Organismus s. S. 133.

Reduktion. Beim Erhitzen von Phenol mit Kalium auf 240° entsteht Diphenyl (CHRISTOMANOS, *B.* **9**, 83). — Beim Überleiten von Phenoldämpfen über erhitzten Zinkstaub erhält man Benzol (BAEYER, *A.* **140**, 295). Benzol bildet sich auch beim Durchleiten von Phenol durch ein rotglühendes, mit Holzkohle oder Eisenfeile gefülltes Glasrohr (SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **9**, 447; *Ch. I.* **14**, 77), beim Erhitzen von Phenol mit Phosphortrisulfid (GEUTHER, *A.* **221**, 56), beim Verschmelzen von Phenol mit Natriumamid (SACHS, *B.* **39**, 3023). — Läßt man geschmolzenes Phenol unter gleichzeitigem Einleiten von Wasser-

stoff zu feinverteiltem Nickel, das auf 160° erhitzt wird, tropfen, so erhält man Cyclohexanol in nahezu theoretischer Ausbeute (BRUNEL, *C. r.* **137**, 1269; *Bl.* [3] **33**, 268). Leitet man Phenoldämpfe im Gemisch mit Wasserstoff über feinverteiltes Nickel bei 140—150°, so erhält man ein Gemisch von Cyclohexanol mit wenig Cyclohexanon neben Spuren Benzol (HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJPER, *R.* **24**, 19; vgl. HOLL., *C.* **1904** I, 727). Führt man die Reaktion bei 180—210° aus, so erhält man ein Gemisch von Cyclohexanol mit wechselnden Mengen Cyclohexanon (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 1025; *A. ch.* [8] **4**, 371). Phenol wird beim Erhitzen mit komprimiertem Wasserstoff auf 245° in Gegenwart von Nickeloxyd zu Cyclohexanol reduziert (IPATJEW, *B.* **40**, 1286; Ж. **39**, 698). Reduktion zu Cyclohexanol erfolgt auch beim Erhitzen von Phenol mit komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Nickel auf 235—240°; wird die Reaktionstemperatur unter 220° gehalten, so wird ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon erhalten (IPATJEW, Ж. **38**, 89; *C.* **1906** II, 86).

Halogenierung. Läßt man auf Phenol die 2 Atomgewichten entsprechende Menge Chlor einwirken, so erhält man o- und p-Chlor-phenol (DUBOIS, *Z.* **1867**, 205; *J.* **1867**, 613; FAUST, MÜLLER, *B.* **5**, 777; *A.* **173**, 303; VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 17, 22). o-Chlor-phenol entsteht fast ausschließlich, wenn man bei 150—180° in ein Mol.-Gew. Phenol 2 Atomgewichte Chlor einleitet (MERCK, D. R. P. 76597; *Frdl.* **3**, 845). Bei 2-tägiger Einw. von Chlor auf (500 g) geschmolzenes Phenol entstehen 2.4-Dichlor-phenol und wenig 2.6-Dichlor-phenol (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 181). Behandelt man Phenol anhaltend, zuletzt unter Erwärmen, mit Chlor (bis der Schmelzpunkt des Chlorierungsproduktes 67° erreicht), so entsteht 2.4.6-Trichlor-phenol (FAUST, *A.* **149**, 149; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 206; *A.* **43**, 209). Durch 14-tägige Einw. von Chlor auf Phenol bei 80° erhält man 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (BARRAL, GROSFILLEX, *Bl.* [3] **27**, 1176). In einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff liefert Phenol mit der berechneten Menge Chlor in Lösung oder als Gas unter Kühlung o-Chlor-phenol (LOSSEN, D. R. P. 155631; *C.* **1904** II, 1486). Chloriert man Phenol, bis es zum größten Teil in Trichlorphenol übergegangen ist, setzt dann 4—5% $SbCl_3$ oder 2—3% Jod oder 5—6% $FeCl_3$ zu und behandelt bei 70—75° weiter mit Chlor, bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist, so erhält man 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (BARRAL, GRO., *Bl.* [3] **27**, 1175); führt man die Weiterchlorierung in Gegenwart eines der Chlorüberträger unter allmählichem Erwärmen auf eine 135—140° nicht übersteigende Temperatur aus, so erhält man Pentachlorphenol (BARRAL, JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 822; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **5**, 458). Erfolgt die Weiterchlorierung des Phenols in Gegenwart von $SbCl_5$ bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur, so entstehen Hexachlorcyclohexadienon (Syst. No. 620) (BARRAL, *Bl.* [3] **11**, 559) und drei Oktachlorcyclohexenone (Syst. No. 616) (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 490). Behandelt man eine Lösung von Phenol in verd. Natronlauge mit Natriumhypochloritlösung, so erhält man je nach der Menge des angewandten Hypochlorits o-Chlor-phenol, 2.4- und 2.6-Dichlor-phenol und 2.4.6-Trichlor-phenol (CHANDELON, *Bl.* [2] **36**, 116; *B.* **16**, 1749). Leitet man Chlor in eine eisgekühlte Lösung von Phenol in verd. Natronlauge, bis die dauernd alkal. gehaltene Flüssigkeit, die sich zunächst braun und dann schwarz färbt, wieder eine hellbraune Färbung annimmt, so erhält man 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397) neben 2.4.6-Trichlor-phenol (HANTZSCH, *B.* **20**, 2781; *B.* **22**, 1238, 1246; HOFFMANN, *B.* **22**, 1264). Die Einw. von $KClO_3$ und Salzsäure auf Phenol liefert 2.4.6-Trichlor-phenol, Trichlorchinon und Tetrachlorchinon (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 57, 60; GRAEBE, *A.* **146**, 8, 12). Phenol bildet mit Sulfurylchlorid p-Chlor-phenol (DUBOIS, *Z.* **1866**, 706; PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 210). — Läßt man auf Phenol 2-Atomgewichte Brom in Dampfform oder in Lösung (Eisessig, Schwefelkohlenstoff) einwirken, so entstehen o- und p-Brom-phenol (KÖRNER, *A.* **137**, 205; *G.* **4**, 387, 389; *J.* **1875**, 335; HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 171, 172; WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 567; MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 681) neben etwas 2.4-Dibrom-phenol (MEL., STREAT.). Nach HANTZSCH, MAI (*B.* **28**. 978) wird beim Bromieren in Schwefelkohlenstofflösung vorwiegend die p-Verbindung erhalten. o-Bromphenol entsteht fast ausschließlich, wenn in 1 Mol.-Gew. Phenol bei 150—180° 2 At.-Gew. Brom in Dampfform geleitet werden (MERCK, D. R. P. 76597; *Frdl.* **3**, 845). Phenol gibt mit 4 At.-Gew. Brom in Dampfform oder in Lösung 2.4-Dibrom-phenol (KÖRNER, *A.* **137**, 205; WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 571) und mit 6 Atomgewichten Brom ohne oder mit Lösungsmittel 2.4.6-Tribrom-phenol (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 211; *A.* **43**, 212; KÖRNER, *A.* **137**, 208; WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 572). Bei der Monobromierung von Phenol durch 2 Atomgewichte Brom in Eisessig läßt sich durch Zusatz von konz. Schwefelsäure die Entstehung von p-Brom-phenol begünstigen. Bromierung von Phenol durch Bromcyan s. S. 129. Bei Einw. einer Lösung von 4 At.-Gew. Brom in Eisessig auf eine Lösung von Phenol in überschüssiger 73%iger Schwefelsäure entsteht fast quantitativ 2.4-Dibrom-phenol (HEWITT, KENNER, SILK, *Soc.* **85**, 1227). In sehr verd. wäßr. Lösung gibt Phenol mit überschüssigem Bromwasser 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom") (Syst. No. 620) (BENEDIKT, *A.* **199**, 128; THIELE, EICHWEDE, *B.* **33**, 673). Über die Bromierungsgeschwindigkeit des Phenols vgl. BRUNER, *Ph. Ch.* **41**, 535. Bei Einw. freies Alkali enthaltender Kaliumhypobromitlösung auf Phenol entsteht 2.4.6-Tribrom-phenol (CHANDELON, *Bl.* [2] **36**, 71).

Läßt man auf Phenol die 10-fache Menge Brom in Gegenwart von Jod und Wasser einwirken, so entsteht Bromanil (Syst. No. 671) (STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 19). Behandelt man Phenol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem, dann jodhaltigem Brom, erhitzt darauf das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Brom, in geschlossenem Rohr 20—25 Stunden auf 50—70° und schließlich bis 350°, so entsteht Hexabrombenzol (GESSNER, *B.* **9**, 1509). Phenol liefert mit überschüssigem Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, Pentabromphenol (BODROUX, *C. r.* **128**, 1283). — Jod wirkt nicht direkt auf Phenol ein (LAURENT, *A.* **43**, 204). Behandelt man Phenol in alkoh. Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd, so erhält man als Hauptprodukt ein bei 150° schmelzendes Dijodphenol (?) neben einem Gemisch von Monojodphenolen (WESELSKY, HLASIWETZ, *B.* **2**, 523). Trägt man Phenol in eine Lösung von Jod und Jodsäure in verd. Kalilauge ein und säuert mit verd. Salzsäure an, so erhält man ein Gemisch von o-Jod-phenol und p-Jod-phenol, sowie 2.4.6-Trijod-phenol (KÖRNER, *A.* **137**, 213, 214; *Z.* **1868**, 322; *G.* **4**, 429; *J.* **1875**, 356). Bei der Einw. von Jod (in Kaliumjodidlösung) auf eine alkal. Phenollösung entstehen 2.4-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **132**, 831; *Bl.* [3] **25**, 630), 2.4.6-Trijod-phenol (BRE., *C. r.* **132**, 833; *Bl.* [3] **25**, 630; CARRASCO, *C.* **1908** I, 1735) und die Verbindung $O{=}\langle\overset{I}{\underset{I}{\;}}\rangle{=}\langle\overset{I}{\underset{I}{\;}}\rangle{=}O$ (Syst. No. 675) (KÄMMERER, BENZINGER, *B.* **11**, 557; BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403; vgl. MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2313; BAYER & Co., D. R. P. 49739; *Frdl.* **2**, 507). Über die Jodierung des Phenols in alkal. Lösung s. auch CARSWELL, *Chem. N.* **68**, 87, 99, 131; über die Jodierung in Dicarbonatlösung vgl. VAUBEL, *Ch. Z.* **24**, 1060, 1077. 1 Mol.-Gew. Phenol verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung 3 At.-Gew. Jod; es entsteht eine Verbindung $(C_6H_4OI_2)_3$ (?) (gelbliche Schuppen, F: 144—145°) (E. ORLOW, Ж. **38**, 1205; *C.* **1907** I, 1194). Beim Eintragen von (45 g) trocknem Jod in mit CS_2 übergossenes Natriumphenolat (20 g, bei 300° getrocknet) entsteht wesentlich o-Jod-phenol neben 2.6-Dijod-phenol und wenig 2.4.6-Trijod-phenol (SCHALL, *B.* **16**, 1897, 1902; **20**, 3363; BRENANS, *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 398). Phenol liefert bei längerer Einw. von Chlorjod 2.4.6-Trijod-phenol (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 102; *J.* **1865**, 524; vgl. auch SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* **1862**, 413). Auch beim Eintragen von Jodstickstoff in eine Lösung von Phenol in Natronlauge entsteht 2.4.6-Trijodphenol (LEPETIT, *G.* **20**, 105). Verhalten von Phenol gegen WIJSsche Jodlösung: WAKE, INGLE, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 315; *C.* **1908** I, 2060.

Nitrosierung und Nitrierung. Beim Erwärmen einer wäßr. Phenollösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einem Hydroxylaminsalz auf 40° erhält man p-Nitroso-phenol (Chinonoxim) (WURSTER, *B.* **20**, 2632). Phenol gibt mit Alkalinitrit und verd. Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) p-Nitroso-phenol (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 967; vgl. BRIDGE, *A.* **277**, 85). Auch die Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf Phenol in wäßr. Lösung führt zu p-Nitrosophenol (STENHOUSE, GROVES, *A.* **188**, 360). Phenol reagiert mit salpetrigsäurehaltiger konz. Schwefelsäure unter Bildung von $C_{18}H_{15}O_3N$ (?) (S. 137) (LIEBERMANN, *B.* **7**, 247, 1099; vgl.: KRAEMER, *B.* **17**, 1877; BRUNNER, CHUIT, *B.* **21**, 249). Bei der Einw. nitroser Gase, aus Salpetersäure und Stärke gewonnen, auf eine eisgekühlte äther. Phenollösung entstehen o- und p-Nitro-phenol, sowie p-Oxy-benzoldiazoniumnitrat (WESELSKY, *B.* **8**, 98; WES., SCHULER, *B.* **9**, 1159; vgl. JÄGER, *B.* **8**, 894). Läßt man auf eine Benzollösung des Phenols Stickstoffdioxyd (aus Bleinitrat) oder die aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Stickstoffoxyde einwirken, so erhält man o- und p-Nitro-phenol (AUWERS, *B.* **35**, 456). Diese Verbindungen entstehen auch bei der Einw. von Stickstoffdioxyd (aus Bleinitrat) auf trocknes Natriumphenolat in Schwefelkohlenstoff-Suspension (SCHALL, *B.* **16**, 1901). Die Einw. von verd. Salpetersäure auf Phenol führt zu o- und p-Nitro-phenol und harzigen Produkten (A. W. HOFMANN, *A.* **103**, 348; *Soc.* **10**, 204; FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 296; *A.* **110**, 151). Bei niedriger Temperatur entsteht vorzugsweise die p-Verbindung, bei höherer Temperatur die o-Verbindung (GOLDSTEIN, Ж. **10**, 353; *B.* **11**, 1943; vgl. PICTET, *C. r.* **116**, 817). Geschwindigkeit der Nitrierung von Phenol in wäßr. Lösung: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **50**, 421. Bei energischerer Einw. von Salpetersäure auf Phenol entstehen 2.4-Dinitrophenol und 2.4.6-Trinitro-phenol (Pikrinsäure) (LAURENT, *A.* **43**, 204, 213, 219; KOLBE, *A.* **147**, 67). Zweckmäßig ist es, das Phenol erst mit konz. Schwefelsäure zu sulfurieren und dann mit Salpetersäure zu nitrieren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 52; REVERDIN, DE LA HARPE, *Ch. Z.* **16**, 45; MARZELL, *Chem. N.* **37**, 145); auch kann man das Phenol erst in Nitrophenoldisulfonsäure oder Dinitrophenolsulfonsäure überführen und diese nach Wasserzusatz mit $NaNO_3$ auf 140° erhitzen, um 2.4.6-Trinitro-phenol zu erhalten (KOHLER, D. R. P. 67074; *Frdl.* **3**, 804). Zur Darstellung von Pikrinsäure kann man auch eine Lösung von Phenol in Paraffinöl nitrieren (GUTENSOHN, D. R. P. 121197; *C.* **1901** II, 1373). Über Bildung von Cyanwasserstoff bei der Nitrierung des Phenols s. SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **5**, 490. — Phenol gibt beim Erwärmen mit Äthylnitrat und ca. 66%iger Schwefelsäure auf 50° o-Nitrophenol und sehr wenig p-Nitro-phenol (NATANSON, *B.* **18**, 416). Phenol liefert auch mit

Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165) oder mit Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* **39**, 3801) o- und p-Nitro-phenol.

Einwirkung von Schwefel, von Halogeniden und Oxyden des Schwefels, Selens und Tellurs. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenolnatrium mit 1 At.-Gew. Schwefel auf 180—200° wird 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid $HO\cdot C_6H_4\cdot S_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ gebildet (HAITINGER, *M.* **4**, 166). Chlorschwefel SCl_2 gibt, in CS_2-Lösung unter guter Kühlung mit Phenol zusammengebracht, 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid $HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot OH$ (TASSINARI, *G.* **17**, 83). Das Produkt, das aus Phenol und Chlorschwefel bei 150—160° erhalten wird, kann zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden (Soc. St. Denis, D. R. P. 113893, 120467, 131468, 131567; *C.* **1900** II, 797; **1901** I, 1130; **1902** I, 1384). — Phenol liefert bei Behandlung mit SO_2 eine unbeständige Verbindung 5(?)$C_6H_6O + SO_2$ (S. 136) (HÖLZER, *J. pr.* [2] **25**, 463). Beim Überleiten von SO_2 über Natriumphenolat entsteht phenylschwefligsaures Natrium $C_6H_5\cdot O\cdot SO_2Na$ (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 243). Thionylchlorid liefert mit Phenol 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid (TASSINARI, *G.* **20**, 363). Behandelt man Phenol in CS_2-Lösung bei 0° in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Thionylchlorid, so erhält man 4.4'-Dioxy-diphenylsulfoxyd (SMILES, BAIN, *Soc.* **91**, 1119). — Geschwindigkeit der Sulfurierung des Phenols durch eine Schwefelsäure der Zusammensetzung $H_2SO_4+H_2O$ bei 50°: FULDA, *Ph. Ch.* **6**, 503. Behandelt man Phenol mit etwa der gleichen Menge konz. Schwefelsäure oder mit ca. 1,1—1,5 Tln. Schwefelsäuremonohydrat bei mäßiger Temperatur (15—20°, 35—40°), so erhält man ein Gemisch von o- und p-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 199; *J.* **1867**, 637; POST, *A.* **205**, 64; *B.* **6**, 1548; SCHULTZ, ICHENHÄUSER, *J. pr.* [2] **77**, 113; OBERMILLER, *B.* **40**, 3637; **41**, 696), während bei höherer Temperatur (90—100°) ganz überwiegend p-Phenolsulfonsäure entsteht (KEK., *B.* **2**, 331; POST, *A.* **205**, 65; SCHULTZ, ICH., *J. pr.* [2] **77**, 114; PAUL, *Z. Ang.* **9**, 590; OBERM., *B.* **41**, 701; vgl. HAZARD-FLAMAND, D. R. P. 141751; *C.* **1903** I, 1324). Mit überschüssiger $95^0/_0$iger Schwefelsäure (4 Tle.) erhält man bei 90—100° (in 6—8 Stdn.) vorwiegend Phenol-disulfonsäure-(2.4), vielleicht daneben noch eine isomere Disulfonsäure (OBERM., *B.* **40**, 3631, 3640). Mit 4 Tln. einer Schwefelsäure, welche 2 Moleküle SO_3 enthält, erzielt man bei 6—8-stdg. Rühren bei 20—30° befriedigende Ausbeute an Phenol-disulfonsäure-(2.4) (OBERM., *B.* **40**, 3641; **41**, 701; vgl. KEK., *Z.* **1866**, 693; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 270). Erhitzt man Phenol mit etwa der halben Menge rauchender Schwefelsäure 3—5 Stdn. auf 180—190°, so erhält man beträchtliche Mengen 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon (ANNAHEIM, *A.* **172**, 36; vgl. GLUTZ, *A.* **147**, 53). Erhitzt man Phenol mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure und $2^1/_2$ Tln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, *A.* **170**, 110) oder mit etwa der berechneten Menge Pyroschwefelsäure auf 100—110° (ARCHE, EISENMANN, D. R. P. 51321; *Frdl.* **2**, 218), so erhält man Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Phenol mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 190° bis 200° entsteht Phenoltetrasulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* **172**, 33 Anm.). Durch Einw. von $K_2S_2O_7$ auf Kaliumphenolat bei 60—70° entsteht das Kaliumsalz des Schwefelsäuremonophenylesters $C_6H_5\cdot O\cdot SO_3K$ (BAUMANN, *B.* **9**, 1716; **11**, 1907; *H.* **2**, 336). Über Einw. von Chlorsulfonsäure auf Phenol vgl.: ENG., LA., *Ж.* **1**, 131; *Z.* **1869**, 297; MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] **13**, 169; KLASON, *J. pr.* [2] **19**, 236. Einw. von Sulfurylchlorid auf Phenol s. S. 117. Einw. von Sulfomonopersäure und von Kaliumpersulfat s. S. 116.

Die Einw. von $SeOCl_2$ auf Phenol liefert Dioxydiphenylselenid $HO\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 555a) (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2824). — Mit $TeCl_4$ gibt Phenol ein Additionsprodukt $2C_6H_6O+TeCl_4$ (S. 136) (RUST, *B.* **30**, 2832).

Einwirkung von Ammoniak und anorganischen Ammoniakderivaten. Phenol gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf ca. 220—280° Anilin (LETHEBY, *Chem. N.* **16**, 55). Beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkammoniak auf ca. 300° entstehen Anilin, Diphenylamin und Diphenyläther (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1299; vgl. MERZ, MÜLLER, *B.* **19**, 2902); Zusatz von Salmiak und Erhöhung der Temperatur (auf ca. 330°) steigert die Ausbente an Anilin (MERZ, MÜLLER, *B.* **19**, 2916). Einw. von Natriumamid auf Phenol s. S. 116. Schüttelt man Phenol in Wasser bei Gegenwart von Ammoniak und etwas Sodalösung, unter Zusatz von etwas Hydroxylaminsalz als reaktionsbeförderndem Mittel, mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine tiefblaue, das Indophenol $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ (Syst. No. 1846) enthaltende Lösung (WURSTER, *B.* **20**, 2935; vgl. PHIPSON, *B.* **6**, 823). Das Indophenol entsteht auch durch Zusatz von Ammoniak zu einer wäßr. Lösung von Chinon und überschüssigem Phenol und Schütteln mit Luft (WUR.). Über gemeinsame Oxydation von Phenol mit Aminen s. S. 131. — Phenol gibt mit Chloramin $ClNH_2$ wenig p-Amino-phenol, das sich weiter in Indophenol umwandelt (Ursache der Blaufärbung phenolhaltiger Flüssigkeiten mit NH_3 und Chlorkalklösung) (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2069). Reaktion zwischen Chinonchlorimid und Phenol s. S. 125. Einw. von Jodstickstoff auf Phenol s. S. 118. Einw. von Hydroxylamin und H_2O_2 auf Phenol s. S. 118. Einw. von Phospham auf Phenol s. S. 120. — Hydrazinhydrat gibt mit Phenol bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 130° eine unbeständige Doppelverbindung (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 190). Beim Erhitzen von Phenol mit Hydrazinhydrat auf 220° bildet sich wenig Phenylhydrazin (L. HOFFMANN, *B.* **31**, 2910).

Einwirkung von Phosphor, von Halogeniden, Oxyden, Sulfiden usw. des Phosphors, Arsens und Antimons. Über das Verhalten des Phenols beim Erhitzen mit rotem Phosphor vgl. WICHELHAUS, *B.* **38**, 2944; **38**, 1727. — Beim Erhitzen von Phenol mit Phospham auf 400° entsteht Diphenylamin (VIDAL, *C.* **1897** II, 517; D. R. P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). — Beim Erwärmen von Phenol mit etwas mehr als der gleichmolekularen Menge PCl_3 auf 140° entsteht als Hauptprodukt Phosphorigsäurephenylesterdichlorid, als Nebenprodukt Phosphorigsäurediphenylesterchlorid (NOACK, *A.* **218**, 87, 90, 91; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 310). Beim Erhitzen von PCl_3 mit 3 Mol.-Gew. Phenol bildet sich als Hauptprodukt Phosphorigsäuretriphenylester (No., *A.* **218**, 96; AN., EM., *A.* **239**, 311). — Phenol gibt beim Erhitzen mit „Phosphortrisulfid" Benzol neben wenig Diphenylsulfid und einem Phosphorsäurephenylester (Phosphorsäuretriphenylester?) (GEUTHER, *A.* **221**, 56). — Beim Lösen von Phenol in Phosphorsäure (D: 1,75—1,76) entsteht eine Verbindung $C_6H_6O + H_3PO_4$ (S. 136) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 354). Phosphorpentoxyd und Phenol reagieren unter Bildung von Phosphorsäuremonophenylester und -diphenylester (REMBOLD, *Z.* **1866**, 651; vgl. GENVRESSE, *C. r.* **127**, 522). — Erwärmt man Phosphorpentachlorid mit Phenol und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man Chlorbenzol und Phosphorsäuretriphenylester (WILLIAMSON, SCRUGHAM, *A.* **92**, 317; RICHE, *A.* **121**, 358; GLUTZ, *A.* **143**, 183), und zwar entsteht als erstes Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf (3 Mol.-Gew.) Phenol Phosphorsäuretriphenylesterdichlorid, wenn man nicht höher als 140° erhitzt; bei höherer Temperatur (200° bis 210°) tritt dann Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzol ein (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 151, 153). — Beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen Phenol und Phosphoroxychlorid entsteht als Hauptprodukt Phosphorsäurephenylesterdichlorid, mit dem mehrfachen Mol.-Gew. an Phenol Phosphorsäurediphenylesterchlorid; gleichzeitig bildet sich bei der Reaktion Phosphorsäuretriphenylester (JACOBSEN, *B.* **8**, 1521). Letzterer ist das Hauptprodukt, wenn man Phosphoroxychlorid mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Phenol längere Zeit erhitzt (HEIM, *B.* **16**, 1765; vgl. SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 69). Beim Schütteln von Phenol in 10%iger Natronlauge mit $POCl_3$ entstehen Phosphorsäurediphenylester und Phosphorsäuretriphenylester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2372). — Durch Destillation von Phenol mit PBr_5 erhält man Brombenzol (RICHE, *A.* **121**, 359). — Erhitzt man Phenol mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Phosphorsulfochlorid, so erhält man Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid $C_6H_5O\cdot PSCl_2$ (MICHAELIS, SCHRÖMCKENS, *A.* **328**, 206). Beim Kochen von Phosphorsulfochlorid mit 3 Mol.-Gew. Phenol entsteht Thiophosphorsäuretriphenylester (SCHWARZE, *J. pr.* [2] **10**, 227). Schüttelt man eine Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenol in überschüssiger 10%iger Natronlauge unter guter Kühlung mit 2 Mol.-Gew. Phosphorsulfochlorid, so gewinnt man Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid und Thiophosphorsäurediphenylesterchlorid (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1100). Bei 2-stdg. Erwärmen einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenol in 15 bis 20%iger Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Phosphorsulfochlorid auf dem Wasserbade, erhält man Thiophosphorsäuretriphenylester (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1100). Als Nebenprodukt entsteht bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf wäßr.-alkal. Phenollösungen Thiophosphorsäurediphenylester (AU., HI., *B.* **31**, 1104). Bei der Destillation von Phenol mit Phosphorpentasulfid werden neben anderen Produkten Thiophenol, Diphenylsulfid (KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 194; *J.* **1867**, 628) und Thianthren (GRAEBE, *A.* **179**, 179), aber kein Benzol (GEUTHER, *A.* **221**, 57) erhalten.

Beim Eintropfen von $AsCl_3$ in eine äther. Suspension von Natriumphenolat entsteht Arsenigsäuretriphenylester (FROMM, *B.* **28**, 621). Erhitzt man 140 Tle. Phenol mit 80 Tln. Arsentrioxyd unter Entfernung des Reaktionswassers, so entsteht Arsenigsäuretriphenylester (AUGER, *C. r.* **143**, 909; LANG, MACKEY, GORTNER, *Soc.* **93**, 1369). Phenol geht beim Erwärmen mit Arsensäure in p-Oxy-phenylarsinsäure über (Höchster Farbw., D. R. P. 205616; *C.* **1909 I**, 807). — Erhitzt man Phenol mit Antimontrioxyd unter Entfernung des Reaktionswassers, so entsteht Antimonigsäuretriphenylester (MACKEY, *Soc.* **95**, 608).

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf Phenol. Beim Erhitzen von Phenol mit 10 Tln. Siliciumtetrachlorid auf 220—225° entsteht Orthokieselsäuretetraphenylester (HERTKORN, *B.* **18**, 1679). Gibt man in äther. Lösung 1 Mol.-Gew. Phenol zu 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$, dann die Flüssigkeit zu äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylalkohol, so gewinnt man Orthokieselsäure-methylester-phenylester-dichlorid $SiCl_2(O\cdot CH_3)(O\cdot C_6H_5)$ (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 457). Bei der Umsetzung von Titantetrachlorid mit 4 Mol.-Gew. Phenol in Benzol unter Kühlung entsteht die Verbindung $Ti(O\cdot C_6H_5)_4 + HCl$ (SCHUMANN, *B.* **21**, 1079). Durch Zusatz von $SnCl_4$ zu einer Chloroformlösung von 2 Mol.-Gew. Phenol und nachfolgendes Kochen erhält man die Verbindung $(C_6H_5\cdot O)_2SnCl_2 + HCl$ (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2779). — Beim Erhitzen von Phenol mit geschmolzener Borsäure entstehen die Ester $C_6H_5O_2B$ und $C_6H_5O_5B_3$ (S. 183) (H. SCHIFF, *A. Spl.* **5**, 202). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. BCl_3 in Benzollösung im Druckrohr auf Wasserbadtemperatur entsteht Borsäuretriphenylester (S. 183) (MICHAELIS, HILLRINGHAUS, *A.* **315**, 41). — Beim Erwärmen von 2 Tln. Phenol mit 1 Tl. $AlCl_3$ entstehen Benzol, Diphenyläther und Xanthen (Syst. No. 2370) (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 189). Bei 1-stdg. Kochen von 10 g Phenol mit 13 g $AlCl_3$ und

100 g Schwefelkohlenstoff erhält man eine Verbindung $C_6H_5 \cdot O \cdot AlCl_2$ (PERRIER, *C. r.* **122**, 196; *Bl.* [3] **15**, 1181; vgl. CLAUS, MERCKLIN, *B.* **18**, 2932). Durch Eintröpfeln von 5 g geschmolzenem Phenol in 10 g $AlBr_3$ und Waschen des Produkts mit CS_2 erhält man eine Verbindung $Al(O \cdot C_6H_5)_3 + AlBr_3$ (GUSTAVSON, *Ж.* **16**, 242). Aluminiumphenolat zerfällt bei der Destillation in Tonerde, Phenol, Diphenyläther und wenig Xanthen[1]) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 7; COOK, *Am. Soc.* **28**, 615). — Bei der trocknen Destillation von Calciumphenolat entstehen Diphenylenoxyd und etwas Benzol (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1120). Beim Erhitzen von Phenol mit überschüssigem $ZnCl_2$ auf 350—400° unter Druck gibt Phenol Diphenyläther (MERZ, WEITH, *B.* **12**, 1925; **14**, 187). Bei der Destillation eines Gemenges von Natriumphenolat mit Natriummetaphosphat erhält man Diphenyläther, Phenol und etwas Xanthen (v. NIE., *B.* **15**, 1123). — Aus konz. wäßr. Lösung von Phenol und Quecksilberacetat scheidet sich Oxy-phenylen-bis-quecksilberacetat $(HO)^1C_6H_3(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2^{2.4}$ ab, in der Flüssigkeit bleiben o- und p-Oxy-phenyl-quecksilberacetat (DIMROTH, *B.* **31**, 2154; **32**, 762; *C.* **1901** I, 451). Die Mercurierung des Phenols in demselben Sinne erfolgt auch bei der Einw. von HgO oder $HgCl_2$ auf wäßr. Phenolnatrium-Lösungen (DIM., *B.* **31**, 2155; *B.* **32**, 762; *C.* **1901** I, 453; vgl. GRÜTZNER, *Ar.* **238**, 623). Über Einw. von „MILLONschem Reagens" auf Phenol vgl. VAUBEL, *Z. Ang.* **13**, 1125.

Beispiele für die Einwirkung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Phenol liefert bei Einw. von Fuselölamylen in Gegenwart von Eisessig-Schwefelsäure p-tert.-Amyl-phenol $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (KOENIGS, *B.* **23**, 3145; ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *B.* **28**, 409; *A.* **327**, 219). — Läßt man ein Gemisch gleichmolekularer Mengen Styrol und Phenol mehrere Tage mit Eisessig-Schwefelsäure stehen, so erhält man α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan und geringere Mengen α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan (KOE.; KOE., CARL, *B.* **24**, 3894; STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4012). Auch beim Erhitzen von Phenol mit Styrol und Jodwasserstoffsäure entstehen α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan und wenig α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan (STOE., KI.). Naphthalin-dihydrid-(1.4) kondensiert sich mit Phenol bei Gegenwart von Eisessig-Schwefelsäure zu Tetrahydronaphthyl-phenol $C_{10}H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst. No. 540) (KOE., *B.* **24**, 180).

Beispiele für die Einwirkung halogenierter Kohlenwasserstoffe. Durch Überleiten von Methylchlorid über trocknes Natriumphenolat bei 190—200° erhält man Anisol (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 106). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Kaliumphenolat mit Methyljodid auf 100—120° im geschlossenen Rohr (CAHOURS, *A.* **78**, 226). Analog entsteht aus Kaliumphenolat und Äthyljodid Phenetol (CAH.). Phenetol bildet sich auch beim Erhitzen von Kaliumphenolat mit 1 Mol.-Gew. Äthylchlorid in alkoh. Lösung auf 100°, wobei ein Zusatz von Natriumjodid die Ausbeute erhöht (WOHL, *B.* **39**, 1953), ferner beim Kochen von Phenol mit Äthylbromid und wäßr. Natronlauge oder alkoh. Natriumäthylatlösung (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1331; vgl. MEYER, HARTMANN, *B.* **40**, 1441). tert. Butylchlorid reagiert mit Phenol bei Gegenwart von Eisenchlorid unter Bildung von p-tert.-Butyl-phenol (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2428). Ebendieses bildet sich auch bei der Einw. von tert. Butylchlorid auf Phenol in Gegenwart von Alkali und der zur Herstellung einer klaren Lösung erforderlichen Menge Alkohol (LEWIS, *Soc.* **83**, 329). Allylbromid reagiert mit Natriumphenolat unter Bildung von Allyl-phenyl-äther (HENRY, *B.* **5**, 455). — Phenol liefert beim Erhitzen mit Brombenzol und Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupfer bei 210—230° Diphenyläther (ULLMANN, SPONAGEL, *B.* **38**, 2211; *A.* **350**, 85). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumphenolat und etwas Alkohol auf 100° erhält man Phenylbenzyläther (LAUTH, GRIMAUX, *A.* **143**, 81; STÄDEL, *A.* **217**, 44). In Gegenwart von Zinkchlorid (LIEBMANN, *B.* **15**, 152; D. R. P. 18977; *Frdl.* **1**, 23) oder von metallischem Zink (PATERNÒ, *G.* **2**, 2; PATERNÒ, FILETI, *G.* **3**, 121; ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 373; vgl. BAKUNIN, *G.* **33** II, 454) reagiert Phenol mit Benzylchlorid unter Bildung von p-Benzyl-phenol. α-Brom-naphthalin liefert beim Erhitzen mit Phenol, Ätzkali und Kupfer auf 220° Phenyl-α-naphthyl-äther (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 91). Phenol löst Triphenylmethylchlorid mit tiefbrauner Farbe; läßt man die Lösung einige Zeit stehen, so enthält sie etwas 4-Oxy-tetraphenylmethan (BAEYER, *B.* **42**, 2625).

Beim Erhitzen von Phenol mit 1 Tl. Methylenchlorid und konz. Natronlauge erhält man Saligenin, neben anderen Produkten (GREENE, *Am.* **2**, 19; *Chem. N.* **50**, 76). Kaliumphenolat reagiert mit Methylenbromid beim Kochen in alkoh. Lösung unter Bildung von Methylenglykoldiphenyläther (HENRY, *A. ch.* [5] **30**, 269). Beim Kochen von Methylenjodid mit Natriumphenolat in Xylol erhält man nur 4% Methylenglykoldiphenyläther, bei Zusatz

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von MÖHLAU (*B.* **49**, 168 [1916]) und von RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 37 [1919]), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

von etwas Kupfer aber 100% (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2789). Beim Erhitzen von Äthylidenchlorid mit 2 Mol.-Gew. Phenol und 2 Mol.-Gew. KOH in wäßr.-alkoh. Lösung auf 120° entsteht Äthylidenglykol-diphenyläther (FOSSE, *C. r.* **130**, 725). Äthylenchlorid liefert mit einem Überschuß einer 25%igen absol.-alkoh. Lösung von Natriumphenolat auf dem Wasserbade Äthylenglykoldiphenyläther (SSOLONINA, Ж. **30**, 607; *C.* **1899** I, 25). Aus Kaliumphenolat und Äthylenchlorobromid in Alkohol entsteht [β-Chlor-äthyl]-phenyläther $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ neben Äthylenglykoldiphenyläther (HENRY, *Bl.* [2] **40**, 323). Beim Erwärmen von Äthylenbromid mit 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat (bezw. 1 Mol. Phenol und 1 Mol.-Gew. NaOH) in Alkohol erhält man [β-Brom-äthyl]-phenyläther neben Äthylenglykoldiphenyläther (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 242; GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 810; GATTERMANN, *A.* **357**, 350; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2790). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat in siedendem Xylol, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer, entsteht in guter Ausbeute Äthylenglykoldiphenyläther (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2789). Auch bei trocknem Erhitzen von Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Kaliumphenolat auf 140° entsteht Äthylenglykoldiphenyläther (BURR, *Z.* **1669**, 165). Bei 3—4-stdg. Kochen von Trimethylenchlorobromid mit der gleichmolekularen Menge Phenol und alkoh. Natriumäthylatlösung (1 At.-Gew. Natrium enthaltend) entsteht [γ-Chlor-propyl]-phenyläther (GABRIEL, *B.* **25**, 416; GÜNTHER, *B.* **31**, 2136). Durch Umsetzung von Trimethylenbromid mit Natriumphenolat in Alkohol können [γ-Brom-propyl]-phenyläther, Trimethylenglykoldiphenyläther und Allylphenyläther erhalten werden (LOHMANN, *B.* **24**, 2632; SSOLONINA, Ж. **30**, 828; *C.* **1899** I, 248; v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4120). 1.4-Dibrom-pentan setzt sich mit Natriumphenolat zu ε-Phenoxy-β-amylen $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ und α.δ-Diphenoxy-pentan um (SSOLONINA, Ж. **30**, 830; *C.* **1899** I, 248). Ganz analog verläuft die Reaktion mit 1.5-Dibrom-hexan (SSOL.). α.β-Dibrom-äthylen gibt mit 4—5 Mol.-Gew. Kaliumphenolat in absol. Alkohol bei 100° [β-Brom-vinyl]-phenyläther (SLIMMER, *B.* **36**, 293; vgl. SSABANEJEW, *A.* **216**, 277). 2.3-Dibrom-propen-(1) setzt sich mit Kaliumphenolat zu [β-Brom-allyl]-phenyl-äther um (HENRY, *Bl.* [2] **40**, 324). — Beim Erhitzen von p-Dibrom-benzol mit Kaliumphenolat und etwas Kupfer auf 180—200° entsteht Hydrochinondiphenyläther (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 97; *B.* **36**, 2212). Beim Erhitzen von Phenol mit Benzalchlorid entsteht 4.4'-Dioxy-triphenylmethan (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1216). Aus Benzophenonchlorid und Phenol (ZINCKE, *A.* **363**, 279) oder Natriumphenolat (MACK., *Soc.* **79**, 1209) wurde 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan gewonnen. 9.9-Dichlorfluoren reagiert mit Phenol unter Bildung von 9.9-Bis-[4-oxy-phenyl]-fluoren (SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1252).

Bei der Einw. von Chloroform auf eine stark alkal. Phenollösung entstehen o-Oxybenzaldehyd und p-Oxy-benzaldehyd neben Aurin (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 824; TIE., HERZFELD, *B.* **10**, 63, 213) und Orthoameisensäuretriphenylester (TIE., *B.* **15**, 2686). Fügt man zu einer heißen Lösung von 38,4 Tln. Phenol und 15 Tln. NaOH in 22,6 Tln. Wasser allmählich 16,8 Tle. 1.1.1-Trichlor-äthan und erwärmt mehrere Tage auf dem Wasserbade, so erhält man Orthoessigsäuretriphenylester (HEIBER, *B.* **24**, 3678). Bei 14—16-stdg. Erhitzen von 5 g Phenol mit 8 g 1.1.1-Trichlor-äthan und 40—50%iger Kalilauge auf 120° bis 125° entsteht α.α-Diphenoxy-äthylen $CH_2:C(O \cdot C_6H_5)_2$ (BIGINELLI, *G.* **21** I, 261). Beim Erwärmen von Tribromäthylen und Kaliumphenolat in absol. Alkohol bis 100° erhält man [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther (SSABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* **216**, 282; SLIMMER, *B.* **36**, 290); denselben gewinnt man auch aus Tribromäthylen und Phenol mit alkoh. Natriumäthylatlösung (LAWRIE, *Am.* **36**, 506). Erhitzt man Tribromäthylen mit alkoh. Kaliumphenolatlösung 12 Stdn. auf 170°, so erhält man Phenoxyessigsäure (SSAB., DWOR., *A.* **216**, 284). Aus β.β-Dibrom-α-jod-äthylen erhält man mit alkoh. Natriumphenolatlösung [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther (LAWRIE, *Am.* **36**, 507). — Durch Erwärmen von 30 g Phenol mit 20 g Benzotrichlorid und 20 g Zinkoxyd bis zur Beendigung der Reaktion und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf erhielten DOEBNER, STACKMANN (*B.* **9**, 1919) Benzoesäurephenylester und 4-Oxy-benzophenon. Erwärmt man 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf, so wird 4.4'-Dioxy-triphenylcarbinol (Benzaurin) (Syst. No. 588) erhalten (DOEB., *A.* **217**, 227). Erwärmt man eine Lösung von 144 g Phenol und 61,5 g NaOH in 84,5 g Wasser mit 100 g Benzotrichlorid bis zu dessen Verschwinden auf dem Wasserbade und behandelt das mit Schwefelsäure neutralisierte Reaktionsprodukt mit Wasserdampf, so werden Benzoesäurephenylester, etwas 2-Oxybenzophenon und als Hauptprodukt ein gelbrotes Produkt erhalten, das wahrscheinlich größtenteils aus Benzaurin besteht (HEIBER, *B.* **24**, 3685).

Beim Erhitzen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und wäßr.-alkoh. Alkali in geschlossenem Rohr auf 100° erhält man o-Oxy-benzoesäure und in überwiegender Menge p-Oxybenzoesäure (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1285; HASSE, *B.* **10**, 2186). Durch 4-stdg. Erhitzen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ auf 140—160° im Autoklaven und Auskochen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Aurin (HEUMANN, D. R. P.

68976; *Frdl.* **3**, 103). Bei Einw. von Perchloräthylen auf Kaliumphenolat entsteht [Trichlorvinyl]-phenyl-äther (MICHAEL, *B.* **19**, 846).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Phenol liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol und Kaliumdisulfat auf 150—160° Anisol (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 23775; *Frdl.* **1**, 43). Anisol entsteht auch beim Einleiten von Methylalkohol in ein auf 120° bis 140° erhitztes Gemisch von Phenol und β-Naphthalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Bei der Destillation von Kaliumphenolat mit methylschwefelsaurem Kalium entsteht Anisol (CAHOURS, *A.* **78**, 227). Dieses entsteht auch beim Schütteln von Phenol mit Natronlauge und Dimethylsulfat (ULLMANN, *A.* **327**, 114; R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1331; R. MEYER, HARTMANN, *B.* **40**, 1441; GRAEBE, *A.* **340**, 209). Beim Einleiten von Äthylalkohol in ein Gemisch von Phenol und β-Naphthalinsulfonsäure bei 120—140° bildet sich Phenetol (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol und $ZnCl_2$ unter Druck entstehen p-Äthyl-phenol, p-Äthyl-phenetol und wahrscheinlich isomere Äthylphenole (ERRERA, *G.* **14**, 484; vgl. AUER, *B.* **17**, 670). Bei der Destillation eines Gemisches aus Phenol und Äthylalkohol über erhitzten Zinkstaub werden in geringer Menge isomere Äthylphenole gebildet (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2569). Bei der Einw. von Diäthyläther und Aluminiumchlorid auf Phenol erhält man 3.5-Diäthyl-phenol und Tetraäthylphenol (F: 45°) (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2392). Beim Erhitzen von Alkaliphenolat mit äthylschwefelsaurem Alkali entsteht Phenetol (CAHOURS, *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 227; KOLBE, *J. pr.* [2] **27**, 425). Phenetol entsteht auch aus Chlorsulfonsäureäthylester und Natriumphenolat in Äther unter Eiskühlung (WILLCOX, *Am.* **32**, 475). Einw. von Äthylnitrat auf Phenol s. bei Nitrierung, S. 118. Bei 6-stdg. Erhitzen von Phenol mit Äthylenchlorhydrin und alkoh. Natriumäthylatlösung auf 100° bildet sich [β-Oxy-äthyl]-phenyl-äther (ROITHNER, *M.* **15**, 678). α-Dichlorhydrin (Bd. I, S. 364) setzt sich mit Kaliumphenolat zu β-Oxy-α.γ-diphenoxy-propan um (RÖSSING, *B.* **19**, 64). Beim Erwärmen von Phenol mit Acetonchloroform, NaOH und Aceton (LINK, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105), sowie beim Erwärmen mit Chloroform, Aceton und NaOH (LINK; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15 I**, 583; *G.* **36 II**, 333) entsteht α-Phenoxy-isobuttersäure. Beim Erwärmen eines Gemenges von 10 Tln. Phenol, 8 Tln. Isobutylalkohol und 24 Tln. geschmolzenem Zinkchlorid auf 180° erhält man p-tert.-Butyl-phenol (LIEBMANN, *B.* **14**, 1842; **15**, 150; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 17311; *Frdl.* **1**, 22; vgl. v. DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] **36**, 390; SEŃKOWSKI, *B.* **24**, 2974) und dessen Isobutyläther $(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 634). Tert. Amylalkohol gibt beim Erhitzen mit Phenol und $ZnCl_2$ auf 180° p-tert.-Amyl-phenol (B. FISCHER, GRÜTZNER, *B.* **26**, 1646). Aus Isoamylalkohol gewinnt man beim Erhitzen mit Phenol und $ZnCl_2$ auf 180° gleichfalls p-tert.-Amyl-phenol (LIEBM., *B.* **14**, 1844; **15**, 151; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 17311; *Frdl.* 1, 22; ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *B.* **28**, 408; ANSCH., RAUFF, *A.* **327**, 203). — Aus Phenol und Cyclohexanol bildet sich beim Einleiten von HCl Cyclohexyl-phenyl-äther (EIJKMAN, *C.* **1909 II**, 2146). Beim Erhitzen von 2 Tln. Phenol mit 1 Tl. o-Kresol und $AlCl_3$ entsteht Xanthen (Syst. No. 2370) (GRAEBE, ZINGGELER, *B.* **16**, 862 Anm. 3). Phenol gibt, mit p-Kresol und $Na_2Cr_2O_7$ in 32%iger Natronlauge unter Druck auf 180° erhitzt, Aurin (RUDOLPH, *Z. Ang.* **16**, 384). Beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Kresol und 1 Mol.-Gew. Phenol mit Arsensäure und Schwefelsäure auf 120° entsteht Rosolsäure (Syst. No. 783) (ZULKOWSKY, *B.* **10**, 1201; *A.* **164**, 122). Beim Erwärmen eines Gemisches von Benzylalkohol und Phenol mit $ZnCl_2$ erhält man p-Benzyl-phenol (LIEBM., *B.* **14**, 1844; **15**, 152; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 17311; *Frdl.* **1**, 22). Dieses bildet sich auch, wenn ein Gemisch von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit konz. Schwefelsäure behandelt wird (PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 382). Beim Erhitzen von Phenol mit β-Naphthol und Bleioxyd entsteht neben viel β-Dinaphthylenoxyd etwas Phenylen-β-naphthylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2373) (GRAEBE, v. ARX, *A.* **209**, 145). Über die Einw. von Phenol auf α-Naphthol und PbO vgl.: GRAE., v. ARX; HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 573, 576. Aus Benzhydrol und Phenol in Benzol in Gegenwart von $SnCl_4$ wird 4-Oxy-triphenylmethan gebildet (BISTRZYCKI, VIEKKE, *B.* **35**, 3137 Anm. 2). Triphenylcarbinol kondensiert sich mit Phenol in Eisessig-Schwefelsäure zu 4-Oxy-tetraphenylmethan (Syst. No. 547) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3018; ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 288). α.α-Dinaphthyl-carbinol liefert beim Kochen mit Phenol und Eisessig Phenyl-[di-α-naphthyl-carbin]-äther $(C_{10}H_7)_2CH\cdot O\cdot C_6H_5$ (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2390). Bei der Kondensation von 10-Oxy-9.9.10-triphenyl anthracen-dihydrid-(9.10) mit Phenol in Eisessig-Schwefelsäure erhält man 9.9.10-Triphenyl 10-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 547) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 379).

Beim Eintragen eines Gemisches von 4.4′-Dioxy-ditan $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ und Phenol in eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure entsteht Aurin (CARO, *B.* **25**, 948). Tetraphenyl-p-xylylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ kondensiert

sich mit Phenol in Eisessig-Schwefelsäure zu 1.4-Bis-[p-oxy-trityl]-benzol $HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 573) (ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* 37, 2007). — Bei längerem Erhitzen von 1 Tl. Phenol mit 2 Tln. Glycerin und 1 Tl. Natriumacetat im Äthylbenzoat-Bade erhält man *a.β*-Dioxy-*γ*-phenoxy-propan (ŽIVKOWIĆ, *M.* **29**, 952). Über einen in Alkalien mit roter Farbe löslichen Farbstoff, der beim Erhitzen von Phenol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 110—120° entsteht, s. REICHL, *J.* **1880**, 621.

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Phenol liefert bei der Einw. der gleichmolekularen Menge Formaldehyd in ca. 1 Mol.-Gew. Natronlauge p-Oxy-benzylalkohol und o-Oxy-benzylalkohol (Saligenin) (MANASSE, *B.* **27**, 2411; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 95; vgl. LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 224; AUWERS, *B.* **40**, 2524). Phenol reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von H_2SO_4 unter Bildung von Methoxymethyl-phenyl-äther $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3785). Über Einw. von Formaldehyd auf Phenol in Gegenwart von Natriumsulfit s. BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97. Durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), die man durch Behandlung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. neutraler Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak gewinnt (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *Frdl.* **5**, 102), Behandlung des Kondensationsproduktes $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ mit Anilinacetat und Spaltung des entstandenen Anils mit Soda- oder Natriumdisulfitlösung erhält man p-Oxy-benzaldehyd (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Läßt man auf die wäßr. Lösungen von Phenol, p-toluidinsulfonsaurem Natrium und Formaldehyd Kaliumbichromat und dann Salzsäure einwirken und spaltet die entstandenen Kondensationsprodukte mit Säure, so erhält man o- und p-Oxy-benzaldehyd (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Herstellung eines amorphen, pulverigen, desinfizierend wirkenden Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd: HENSCHKE, D. R. P. 157553; *C.* **1905** I, 414. Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd oder gewissen Derivaten desselben: BAEKELAND, *Ch. Z.* **33**, 317, 326, 347, 358, 857; *Chem. N.* **99**, 200, 220; LEBACH, *Z. Ang.* **22**, 1598, 2007; H. MAYER, *C.* **1907** I, 314; BLUMER, D. R. P. 172877; *C.* **1906** II, 724; STORY, D. R. P. 173990; *C.* **1906** II, 990; Les produits chimiques de Croissy limited, D. R. P. 210012; *C.* **1909** II, 81; KNOLL & Co., D. R. P. 214194; *C.* **1909** II, 1398. Natriumphenolat liefert mit Chlordimethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ in alkoh. Lösung Methoxymethyl-phenyl-äther (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1196; HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681; BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3786). Beim Einleiten von HCl in eine gekühlte äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd entsteht *a.a*-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan $CH_3\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3009). Dieselbe Kondensation tritt leicht ein bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 4 Mol.-Gew. Phenol (LUNJAK, Ж. **36**, 303; *C.* **1904** I, 1650; ZINCKE, *A.* **363**, 255). In Gegenwart von $SnCl_4$ reagiert auch Paraldehyd mit Phenol unter Bildung von *a.a*-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan (FABINYI, *B.* **11**, 283). Bei 2-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen Chloracetal und Natriumphenolat in alkoh. Lösung auf 160° erhält man Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (AUTENRIETH, *B.* **24**, 162; POMERANZ, *M.* **15**, 740). Beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. *a.β*-Dichlor-diäthyläther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ entstehen Äthylchlorid und *a.a.β*-Tris-[oxy-phenyl]-äthan $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (Syst. No. 588) (J. WISLICENUS, REINHARDT, *A.* **243**, 153). Beim Erwärmen von *a.β.β*-Trichlor-diäthyläther $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ mit wasserfreiem Natriumphenolat und Benzol wurde *β.β*-Dichlor-*a*-äthoxy-*a*-phenoxy-äthan $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$ gebildet (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **14** II, 594; *G.* **36** I, 488). — Behandelt man ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat unter Kühlung mit Eisessig und Schwefelsäure, so erhält man *β.β.β*-Trichlor-*a.a*-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan (TER MEER, *B.* **7**, 1201; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 60). Propionaldehyd kondensiert sich mit Phenol bei Zusatz von konz. Salzsäure zu *a.a*-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan (LUNJAK, Ж. **40**, 466; *C.* **1906** II, 589). *a*-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal liefert beim Erhitzen mit Phenol und Natriumäthylat auf 200—210° *a*-Phenoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (STOERMER, *A.* **312**, 271). Beim Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Aceton und Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Gefäß auf 30—40° entsteht *β.β*-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan $(CH_3)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (DIANIN, Ж. **23**, 493; *B.* **25** Ref., 334; ZINCKE, GRÜTERS, *A.* **343**, 85). Über die Einw. von Aceton, Chloroform und NaOH auf Phenol s. bei Reaktion mit Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_3$ S. 123. Mit Chloraceton setzt sich Natriumphenolat zu Phenoxyaceton um (STOE., *B.* **28**, 1253; *A.* **312**, 273). Beim Erwärmen von Diäthylketon mit 4 Mol.-Gew. Phenol und konz. Salzsäure im Druckrohr auf 80—90° erhält man *γ.γ*-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan $(C_2H_5)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (DIA., Ж. **23**, 499; *B.* **25** Ref., 335), während beim Erhitzen im Druckrohr auf 100° *γ*-[4-Oxy-phenyl]-pentan $(C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ entsteht (DIA., Ж. **23**, 537). Durch Eintragen von Knallquecksilber in auf 150—160° erhitztes Phenol entsteht Carbamidsäurephenylester (SCHOLL, KAČER, *B.* **33**, 53). — Benzaldehyd kondensiert sich mit 2 Mol.-Gew. Phenol bei Zusatz von mäßig verd. Schwefelsäure zu 4.4'-

Dioxy-triphenylmethan (RUSSANOW, *B.* **22**, 1944; ZINCKE, *A.* **363**, 268). MICHAEL, RYDER (*Am.* **9**, 130; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 26, 281; MICH., *J. pr.* [2] **57**, 334; LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1172) erhielten durch Erhitzen von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol und 5 Tropfen Salzsäure in 20 g Alkohol (in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre) eine amorphe Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$ (s. Syst. No. 622 bei Umwandlungsprodukten des Benzaldehyds). Phenol gibt mit o-Nitro-benzaldehyd und HCl in Eisessig 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil [Strukturformel: Cl·C₆H₃<(C(·C₆H₄·OH))>O, N] (Syst. No. 4226) (GUYOT, HALLER, *Bl.* [3] **31**, 531; ZINCKE, SIEBERT, *B.* **39**, 1930; vgl. BAMBERGER, *B.* **42**, 1714, 1716 Anm.). m-Nitro-benzaldehyd liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenol bei Zusatz von mäßig verd. Schwefelsäure 3''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan (DE VARDA, ZENONI, *G.* **21** I, 175). Phenol kondensiert sich mit Acetophenon beim Sättigen des Gemisches mit Chlorwasserstoff zu α-Phenyl-$\alpha.\alpha$-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan; gelegentlich wurde bei dieser Kondensation auch Methyl-phenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C<\frac{OH}{C_6H_4\cdot OH}$ erhalten (ZINCKE, *A.* **363**, 275, 277). Beim Kochen von ω-Brom-acetophenon mit alkal. Phenollösung entsteht ω-Phenoxy-acetophenon $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (MÖHLAU, *B.* **15**, 2498). Durch Kondensation von Dichlor-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$ mit Phenol mittels $ZnCl_2$ erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 787) (KEMPINSKI, *Bl.* [3] **7**, 609). Bei der Kondensation von Diphenylacetaldehyd mit Phenol in Chlorwasserstoff-Eisessig entsteht $\alpha.\alpha$-Diphenyl-$\beta.\beta$-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan (Syst. No. 571) (BUTTENBERG, *A.* **279**, 331 Anm.). Aus Phenol und Dibenzylketon wird bei Einw. von etwas konz. Schwefelsäure Bis-oxyphenyl-dibenzyl-methan gebildet (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1274). Einw. von Phenol auf Fluorenon in Gegenwart von $SnCl_4$ bei 115—120°: GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 285; vgl. dazu SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1252. — ms-Chlor-ms-isoamyl-anthron $C_6H_4<\frac{CCl(C_5H_{11})}{CO}>C_6H_4$ gibt beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. Phenol in Eisessig ms-Isoamyl-ms-[oxy-phenyl]-anthron (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2869). Erhitzt man ms-Chlor-ms-isoamyl-anthron mit 2 Mol.-Gew. Phenol in Benzol, so erhält man 9.10-Diphenoxy-9.10-isoamylen-anthracendihydrid-(9.10) (Syst. No. 565) (JÜ., *B.* **38**, 2869).

Chinon vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Phenol zu Phenochinon $C_6H_4O_2+2C_6H_6O$ (Syst. No. 671) (WICHELHAUS, *B.* **5**, 248, 846; HESSE, *A.* **200**, 251; NIETZKI, *A.* **215**, 134). Aus Chinon und Natriumphenolat in absol. Äther erhält man das Dinatriumsalz des Phenochinons (JACKSON, OENSLAGER, *B.* **28**, 1616; *Am.* **18**, 14). Chinon gibt auch mit je 1 Mol.-Gew. Phenol und o-Kresol ein Additionsprodukt (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887). Auch Toluchinon vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Phenol (BILT.). Über Einw. von Chinon und Ammoniak auf Phenol s. S. 119. Chinonchlorimid liefert mit alkal. Phenollösung Indophenol $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1846) (HIRSCH, *B.* **13**, 1909). Aus 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) $OC<\frac{CBr:CH}{CBr:CH}>C:NCl$ erhält man analog mit alkal. Phenollösung das entsprechende Dibromindophenol (s. bei 2.6-Dibrom-4-amino-phenol, Syst. No. 1852) (MÖHLAU, *B.* **16**, 2845). Trichlorchinon setzt sich beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Kaliumphenolat in Wasser zu Chlor-diphenoxy-chinon um (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 653). Läßt man 2 Mol.-Gew. Kaliumphenolat auf Chloranil in Wasser, zuletzt auf dem Wasserbad, einwirken, so erhält man 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon (JACK., GR., *Am.* **17**, 595), während mit 4 Mol.-Gew. Kaliumphenolat Tetraphenoxychinon gebildet wird (JACK., GR., *Am.* **17**, 646). Bei Kondensation von Benzil mit Phenol mittels $SnCl_4$ bildet sich das Lacton der 2-Oxy-triphenylmethancarbonsäure $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)_2}{O}>CO$ (Syst. No. 2471) (v. LIEBIG, KEIM, *J. pr.* [2] **76**, 275, 368; *A.* **360**, 206). Beim Erhitzen von Phenol mit Anthrachinon und $SnCl_4$ auf 140° entsteht ms.ms-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron $C_6H_4<\frac{C(C_6H_4\cdot OH)_2}{CO}>C_6H_4$ (SCHARWIN, KUSNEZOW, *B.* **36**, 2020). Beim Erhitzen von 1-Brom-anthrachinon mit Phenol und KOH auf 180° erhält man 1-Phenoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von 1-Nitro-anthrachinon mit Phenol und Kali auf dem Wasserbade (BAY. & Co.). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon gewinnt man in gleicher Weise 1.5-Diphenoxy-anthrachinon, aus 1.8-Dinitro-anthrachinon 1.8-Diphenoxy-anthrachinon (BAY. & Co.). Phenanthrenchinon liefert mit Phenol beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat eine bei 204° schmelzende farblose Verbindung (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360).

Über Farbstoffe, welche bei der Kondensation von Salicylaldehyd und von p-Oxybenzaldehyd mit Phenol durch Schwefelsäure entstehen, s.: LIEBERMANN, SCHWARZER, *B.* **9**, 800; LIEB., *B.* **11**, 1436; TRZCIŃSKI, *B.* **16**, 2840; ZULKOWSKY, *M.* **5**, 111, 115. 4-Oxybenzophenon läßt sich durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und dann mit Phenol und Schwefelsäure in einen korallinartigen Farbstoff überführen (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1350).

Beim Erhitzen von Benzoin mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure auf 120—150° erhält man p-Desyl-phenol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1037; vgl. JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 965). — 4.4'-Dioxy-benzophenon liefert bei Behandlung mit PCl_3 und Kondensation des Reaktionsproduktes mit Phenol und konz. Schwefelsäure Aurin (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1350).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Bei Behandlung von Phenol mit Ameisensäure und $POCl_3$ entsteht Ameisensäurephenylester (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 467; AUGER, *C. r.* **139**, 799). Durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein 40° warmes Gemisch aus Phenol, wasserfreier Blausäure und Benzol, das vorher in Kältemischung mit $AlCl_3$ versetzt wurde, und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser gelangt man zum p-Oxy-benzaldehyd (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766; BAYER & Co., D. R. P. 101333; *C.* **1899** I, 960; vgl. GATT., *A.* **357**, 322). Beim Erhitzen von Phenol mit Essigsäure auf 155° erhält man Essigsäurephenylester (MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 221); Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäure: MEN., *A.* **197**, 221; *B.* **31**, 1428. Essigsäurephenylester entsteht auch, wenn man Phenol mit getrocknetem Bleiacetat und Schwefelkohlenstoff im Druckrohr auf 170° erhitzt (BROUGHTON, *A. Spl.* **4**, 121). Beim Kochen von Phenol mit Eisessig und $ZnCl_2$ bildet sich p-Oxy-acetophenon (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 277). Beim Erhitzen von Phenol mit Essigsäureanhydrid in Benzollösung auf 100° entsteht Essigsäurephenylester (DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 342; PANOW, Ж. **35**, 94; *C.* **1903** I, 1129); Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäureanhydrid: DOBR.; PANOW. Als Katalysator bei der Darstellung von Essigsäurephenylester aus Phenol und Essigsäureanhydrid kann Campher-β-sulfonsäure dienen (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). Beim Kochen von Phenol mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ wird Phenacetein (Anhydro-4-methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzopyranol $C_{16}H_{12}O_2$, Syst. No. 2406) gebildet (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 54; BÜLOW, *B.* **36**, 732). β-Acetochlor-d-glykose setzt sich in alkoh. Lösung mit Phenol in Gegenwart von Kalilauge unter Bildung von β-Phenylglykosid um (MICHAEL, *Am.* **1**, 306; E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **34**, 2899); das gleiche Produkt läßt sich aus Phenol und β-Acetobrom-d-glykose mit Phenol in Methylalkohol bei Gegenwart von Kali erhalten (KOENIGS, E. KNORR, *B.* **34**, 964). Einw. von Acetylnitrat auf Phenol s. bei Nitrierung S. 119. Beim Erhitzen von Phenol mit Arsenig-essigsäure-anhydrid auf ca. 140° entsteht Arsenigsäuretriphenylester (PICTET, BON, *Bl.* [3] **33**, 1143). Analog entsteht beim Erwärmen mit Borsäure-essigsäure-anhydrid Borsäuretriphenylester (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2222). Phenol liefert mit Acetylchlorid Essigsäurephenylester (CAHOURS, *A.* **92**, 315), wobei ein Zusatz von Zinkpulver die Esterbildung beschleunigt (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 69). Bei Gegenwart von Zinkchlorid reagiert Phenol mit Acetylchlorid unter Bildung von p-Oxy-acetophenon (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 817). Auch sublimiertes Eisenchlorid kondensiert Phenol mit Acetylchlorid (in Schwefelkohlenstofflösung) zu p-Oxy-acetophenon (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1769). Beim Kochen von Acetamid mit Phenol erhält man Essigsäurephenylester (GUARESCHI, *A.* **171**, 142). Bei Behandlung eines Gemisches von Phenol und Chloressigsäure mit $ZnCl_2$, $POCl_3$ (NENCKI, Ж. **25**, 120; *B.* **26** Ref., 588) oder mit P_2O_5 in Chloroformlösung (BAKUNIN, *G.* **30** II, 358) entsteht Chloressigsäurephenylester. Setzt man zu einem auf dem Wasserbade zusammengeschmolzenen Gemisch von Chloressigsäure und Phenol allmählich Natronlauge, so erhält man Phenoxyessigsäure (GIACOSA, *J. pr.* [2] **19**, 396; vgl.: HEINTZ, *J.* **1859**, 361; FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 269). Beim Erhitzen von Chloressigsäurephenylester mit der gleichmolekularen Menge Natriumphenolat auf 127° entsteht Phenoxyessigsäurephenylester (MOREL, *Bl.* [3] 21, 967). Durch Erhitzen von Chloracetylchlorid mit Phenol bildet sich Chloressigsäurephenylester (PREVOST, *J. pr.* [2] **4**, 379; MOREL, *Bl.* [3] **21**, 958); denselben Ester gewinnt man aus Phenol (50 g) und Chloracetylchlorid (60 g) bei Behandlung der CS_2-Lösung mit $AlCl_3$ (50 g) (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1714). Läßt man aber auf 50 g Phenol 120 g Chloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von 100 g $AlCl_3$ einwirken, so entsteht das Chloracetat des ω-Chlor-p-oxy-acetophenons $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (KU., JO., *B.* **30**, 1715). Bei Einw. von Chloracetylchlorid auf Phenol in Nitrobenzollösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man wenig ω-Chlor-p-oxy-acetophenon (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2117). Durch Umsetzung von Chloracetamid mit Natriumphenolat in siedendem Toluol gelangt man zum Phenoxyacetamid (BISCHOFF, *B.* **34**, 1836; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf. 108342; *C.* **1900** I, 1177); analog liefert ω-Chlor-acetanilid das Phenoxyacetanilid (BISCH., *B.* **34**, 1838). Beim Kochen von Phenol mit Dichloressigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht Diphenoxyessigsäureäthylester (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2795). Behandelt man Phenol und Dichloracetylchlorid in CS_2 mit $AlCl_3$, so erhält man Dichloressigsäurephenylester (KU., JO., *B.* **31**, 171). Trichloracetylchlorid reagiert mit Natriumphenolat in Petroläther unter Bildung von Trichloressigsäurephenylester (ANSELMINO, *C.* **1907** I, 339). Beim Erhitzen von Natriumphenolat mit α-Brom-propionsäureäthylester erhält man α-Phenoxy-propionsäure-äthylester (BISCH., *B.* **33**, 924; vgl. auch *B.* **39**, 3831). Beim Kochen von Phenol mit β-Jod-propionsäure und Natronlauge gelangt man zur β-Phenoxy-propion-

säure (BISCH., *B.* 33, 928). Bei Einw. von Phenol auf γ-Chlor-butyronitril in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht γ-Phenoxy-butyronitril (GABRIEL, *B.* 24, 3231). Quantitative Umsetzungsverhältnisse von Natriumphenolat mit verschiedenen α-Brom-fettsäureestern: BISCH., *B.* 33, 924, 931, 1275, 1607; mit α-Brom-fettsäure-amiden und -aryl-amiden: BISCH., *B.* 34, 1835, 1844, 2144. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes der „β-Chlor-iso-crotonsäure" (Bd. II, S. 416) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumphenolat entsteht β-Phenoxy-crotonsäure (AUTENRIETH, *A.* 254, 240). Dieselbe Säure entsteht nach gleichem Verfahren aus „β-Chlor-crotonsäure" (Bd. II, S. 415) (AU.). Auch aus den Äthylestern der „β-Chlor-crotonsäure" und der „β-Chlor-isocrotonsäure" wurde durch Einw. von Natriumphenolat der gleiche β-Phenoxy-crotonsäure-äthylester erhalten (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* 79, 1190). n-Amyl-propiolsäurenitril kondensiert sich beim Erwärmen mit Natriumphenolat zu β-Phenoxy-β-n-amyl-acrylsäurenitril (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* 142, 451; *Bl.* [3] 35, 532). Bei der Kondensation von n-Hexyl-propiolsäureamid mit Natriumphenolat entsteht β-Phenoxy-β-n-hexyl-acrylsäureamid (MOU., LAZ., *C. r.* 142, 895; *Bl.* [3] 35, 537). — Behandelt man ein geschmolzenes Gemisch von Phenol und Benzoesäure mit $POCl_3$, so erhält man Benzoesäure-phenylester (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] 26, 62). Auch durch Einw. von P_2O_5 auf ein Gemisch von Phenol und Benzoesäure in Toluollösung (BAKUNIN, *G.* 30 II, 357), sowie beim Erhitzen von Phenol mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von wenig Campher-β-sulfonsäure auf 180° bis 190° (REYCHLER, *C.* 1908 I, 1042) entsteht Benzoesäurephenylester. Einw. von Benzoyl-nitrat auf Phenol s. bei Nitrierung (S. 119). Phenol gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid Benzoesäure-phenylester (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 75); erwärmt man das Reaktionsprodukt mit noch 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 180° in Gegenwart von trocknem Zinkchlorid, so erhält man das Benzoat des p-Oxy-benzophenons (DOEBNER, *A.* 210, 249). Beim Kochen von Benzamid mit Phenol entsteht Benzoesäurephenylester (GUARESCHI, *A.* 171, 141). Beim Erhitzen von o-chlor-benzoesaurem Kalium mit Phenol unter Zusatz von etwas Kupfer erhält man o-Phenoxy-benzoesäure (ULLMANN, *B.* 37, 854; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 150323; *C.* 1904 I, 1043); besser wird Natriumphenolat anstatt Phenol verwendet (ULL., ZLOKASOW, *B.* 38, 2112; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* 1905 I, 843). Phenol gibt beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und $ZnCl_2$ auf 170—200° p-Phenacetyl-phenol $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (WEISL, *M.* 26, 984). Dasselbe entsteht auch, wenn man Phenol mit Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 80° erhitzt (WEISL). — Durch Erwärmen oder durch monatelanges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur von Zimtsäure mit Phenol, Eisessig und Schwefelsäure bildet sich 4-Phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ \diagdown O \text{———} CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2467); durch Kondensation von Phenol mit Allozimtsäure bei mehrtägigem Stehen mit Eisessig-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man neben 4-Phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) noch β-Phenyl-β-[oxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1089) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 24, 2582, 2586; 25, 957). Phenyl-propiolsäureäthylester liefert mit Natriumphenolat β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* 77, 985).

Beim Destillieren von Phenol mit der äquivalenten Menge wasserfreier Oxalsäure oder beim Lösen von Phenol und wasserfreier Oxalsäure in Eisessig erhält man eine Verbindung $2C_6H_5\cdot OH + C_2H_2O_4$ (s. S. 136), die vielleicht als Orthooxalsäurediphenylester $C_6H_5\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_5$ aufzufassen ist (CLAPARÈDE, SMITH, *Soc.* 43, 360; STAUB, SMITH, *B.* 17, 1741). Erhitzt man gleiche Teile Phenol, trockne Oxalsäure und $POCl_3$ auf 115°, so entsteht Oxalsäurediphenylester (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 283). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure unter öfterem Zusatz von wasserfreier Oxalsäure erhält man Aurin (Syst. No. 783) (ZULKOWSKY, *A.* 202, 184; *M.* 16, 364; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 79) neben α- und β-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$, und den Verbindungen $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{22}H_{16}O_5$ (ZULK., *M.* 16, 368). Oxamäthandichlorid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CCl_2\cdot NH_2$ liefert mit Phenol Oxamidsäure-phenylester (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). Malonsäure gibt beim Erwärmen mit Phenol und $POCl_3$ auf dem Wasserbade Malonsäurediphenylester (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 556). Brommalonsäurediäthylester setzt sich mit Phenol in Gegenwart alkoh. Natriumäthylat-lösung zu Phenoxymalonsäurediäthylester um (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3001). Mit Dibrommalonsäurediäthylester wurde analog Diphenoxymalonsäurediäthylester erhalten (CON., BRÜCK.). Beim Erwärmen eines zusammengeschmolzenen Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit $POCl_3$ (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] 26, 63) oder bei Behandlung des Gemischs mit P_2O_5 in Toluol (BAKUNIN, *G.* 30 II, 358) entsteht Bernsteinsäurediphenylester. Bei der Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf die Lösung der gleichmolekularen Menge Phenol in Wasser in Gegenwart von Soda bildet sich Bernsteinsäuremonophenylester (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4076). Aus Succinylchlorid und Phenol entsteht Bernsteinsäurediphenylester (WESELSKY, *B.* 2, 519). — Bei Zusatz von Maleinsäureanhydrid zu einer Lösung von Phenol und Soda in Wasser erhält man Maleinsäuremonophenylester (BISCH., v. HED., *B.* 35, 4089). Maleinsäureanhydrid gibt mit Natrium-phenolat in Toluol bei 90° Fumarsäuremonophenylester (BISCH., v. HED., *B.* 35, 4087).

Maleinsäuremonophenylester liefert mit Phenol und P_2O_5 in Benzol Maleinsäurediphenylester (BISCH., v. HED., *B.* **35**, 4087). Fumarsäuredichlorid und Phenol setzen sich zu Fumarsäurediphenylester um (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* **18**, 1947). Aus gleichmolekularen Mengen Fumarsäuredichlorid und Natriumphenolat entstehen beim Erwärmen mit Benzol Fumarsäurediphenylester und Fumarsäurephenylesterchlorid (BISCH., v. HED., *B.* **35**, 4088). Aus Chlorfumarsäurediäthylester erhält man mit Natriumphenolat Phenoxyfumarsäurediäthylester (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1123; RAP, *G.* **32** II, 57). Bei der Kondensation von Acetylendicarbonsäurediäthylester mit Natriumphenolat bildet sich Phenoxyfumarsäurediäthylester (S. 169) (RUH., BED., *Soc.* **77**, 1121) und als Nebenprodukt α.α-Diphenoxy-bernsteinsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(O\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 170) (RUH., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — Natriumphenolat gibt mit Camphersäureanhydrid in Xylol bei 90° Camphersäuremonophenylester $HO_2C\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 965) (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 663; WELLCOME, D. R. P. 111297; *C.* **1900** II, 550). Schmilzt man Phenol und Phthalsäureanhydrid zusammen und verreibt mit verd. Sodalösung, so entsteht Phthalsäuremonophenylester (BISCH., v. HED., *B.* **35**, 4092). Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und $SnCl_4$ oder konz. Schwefelsäure auf 115—120° bildet sich Phenolphthalein, in letzterem Falle daneben Fluoran (Syst. No. 2751) (BAEYER, *A.* **202**, 68; **212**, 349). Erhitzt man Phthalsäureanhydrid mit Phenol und konz. Schwefelsäure, bis die anfangs dunkelrote Färbung braungelb geworden ist, so erhält man 1- und 2-Oxy-anthrachinon (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 968). Phthalylchlorid liefert beim Erwärmen mit Phenol Phthalsäurediphenylester (SCHREDER, *B.* **7**, 705; PAWLEWSKI, *B.* **28**, 108). Phthalimid kondensiert sich mit Phenol beim Erwärmen mit $SnCl_4$ zu Phenolphthaleinimid $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_4\cdot OH)_2}_{CO}\rangle NH$ (Syst. No. 3240) (ERRERA, GASPARINI, *G.* **24** I, 71). Naphthalsäureanhydrid reagiert mit Phenol bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Phenolnaphthalein (Syst. No. 2542) (JAUBERT, *B.* **28**, 991).

Phenol gibt bei Behandlung mit flüssigem Kohlendioxyd eine lockere Verbindung $8C_6H_5\cdot OH + CO_2$(?) (BARTH, *A.* **148**, 49). Durch anhaltendes Überleiten von trocknem Kohlendioxyd über Natriumphenolat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Natriumsalz des Kohlensäuremonophenylesters $C_6H_5\cdot O\cdot CO_2Na$ (SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 405; vgl. HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 41). Leitet man Kohlendioxyd über Natriumphenolat, nachdem man es auf ca. 100° erhitzt hat und steigert die Temperatur allmählich auf 180° und zuletzt auf 220—250°, so erhält man beim Ansäuern des Reaktionsproduktes Salicylsäure; während des Prozesses destilliert freies Phenol in einer Menge ab, welche der Hälfte des angewendeten Natriumphenolats entspricht (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 95; D. R. P. 426; *Frdl.* **1**, 229; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **113**, 126; **115**, 201). Über die hierbei anzunehmenden Zwischenprodukte vgl.: LOBRY DE BRUYN, TIJMSTRA BZ., *R.* **23**, 385; TIJ. BZ., *B.* **38**, 1375; TIJ. BZ., EGGINK, *B.* **39**, 14; BRUNNER, *A.* **351**, 326; MOLL VAN CHARANTE, *C.* **1907** II, 48; *R.* **27**, 59. Zur Darstellung von Salicylsäure (Weiteres s. Syst. No. 1057) erhitzt man zweckmäßig Natriumphenolat mit Kohlendioxyd im Autoklaven (SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 410; D. R. P. 29939; *Frdl.* **1**, 233; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38742; *Frdl.* **1**, 234). Zur Darstellung empfohlen wird auch Erhitzen von Phenol mit überschüssigem Kaliumcarbonat und Kohlendioxyd auf 130—160° (MARASSE, D. R. P. 73279; 78708; *Frdl.* **3**, 821; **4**, 152); den größten Teil des Kaliumcarbonats kann man auch durch Kieselgur ersetzen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76441; *Frdl.* **4**, 152). Beim Erhitzen von Phenol mit Kaliumdicarbonat und wenig Wasser in geschlossenem Rohr auf 160° entstehen geringe Mengen Salicylsäure (DRECHSEL, Z. **1865**, 580; vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 3202). Bei 12-stdg. Erhitzen von $KHCO_3$ mit Phenol in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom entstehen Salicylsäure und p-Oxy-benzoesäure (BRUNNER, *A.* **351**, 319). Läßt man CO_2 bei 135—145° auf Kaliumphenolat einwirken, so entsteht ausschließlich Salicylsäure (KOLBE, HARTMANN, *J. pr.* [2] **10**, 99), während bei 170—210° fast nur p-Oxy-benzoesäure gebildet wird (KOLBE, HARTMANN, *J. pr.* [2] **10**, 100; HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 36; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 48356; *Frdl.* **2**, 132). Läßt man Kohlendioxyd auf ein Gemisch von Natrium- und Kaliumphenolat einwirken, so bilden sich schon unter 250° neben den Phenolmonocarbonsäuren auch beträchtliche Mengen Oxyisophthalsäure $C_6H_3(OH)^4(CO_2H)_2^{1.3}$ (OST, *J. pr.* [2] **15**, 304; vgl.: TIEMANN, REIMER, *B.* **10**, 1575; OST, *J. pr.* [2] **17**, 282). Bei längerer Einw. von Kohlendioxyd auf Natriumphenolat, erst bei einer zur Bildung von Salicylsäure nötigen Temperatur, dann bei ca. 360° erhält man schließlich Oxytrimesinsäure $C_6H_2(OH)^2(CO_2H)_3^{1.3.5}$ (OST, *J. pr.* [2] **15**, 302; vgl. **17**, 284). Erhitzt man das Natriumsalz des Kohlensäuremonoäthylesters mit Phenol oder Natriumphenolat im Druckrohr auf 200°, so erhält man Salicylsäure (SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 404). Kohlensäureäthylphenylester gibt beim Erhitzen mit Natriumphenolat auf 200° Salicylsäure neben Phenetol (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 43). Kaliumphenolat liefert beim allmählichen Vermischen mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester Kohlensäureäthylphenylester (FATIANOW, *J.* **1864**, 477). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch gleicher Tle. Phenol und Chlorameisensäureäthylester bildet sich unter heftiger Reaktion neben viel

Kohlensäureäthylphenylester noch Salicylsäureester, der nicht auftritt, wenn man die Umsetzung sich unter Kühlung vollziehen läßt (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 154, 155; vgl. HEN., *J. pr.* [2] **27**, 42). Zu Kohlensäureäthylphenylester führt auch die Behandlung von Phenol mit Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Zusatz von K_2CO_3 (CLAISEN, *B.* **27**, 3183). Schließlich reagiert Phenol auch in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Chlorameisensäureäthylester unter Bildung von Kohlensäureäthylphenylester (PAWLEWSKI, *B.* **17**, 1205). Dagegen gibt Chlorameisensäureäthylester mit Phenol bei Zusatz von $FeCl_3$ p-Äthyl-phenol (MEISSEL, *B.* **32**, 2423). Aus Chlorameisensäureisoamylester und Phenol erhält man bei Anwesenheit von $FeCl_3$ p-tert.-Amylphenol (MEI.). Beim Erhitzen von 3 Tln. Phenol mit 2 Tln. Phosgen auf 140—150° bilden sich Chlorameisensäurephenylester und Kohlensäurediphenylester (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 403). Beim Einleiten von Phosgen in ein Gemisch von Phenol und $AlCl_3$ wurde Kohlensäurediphenylester erhalten (E. v. MEYER, RICHTER, *J. pr.* [2] **27**, 41, Anm. 3). Auch beim Einleiten von Phosgen in eine wäßr. Lösung von Natriumphenolat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 41; *B.* **17**, 1287; D. R. P. 24151; *Frdl.* **1**, 230), ferner beim Eintragen von gepulvertem Natriumphenolat in eine 20%ige Lösung von Phosgen in Toluol (BISCHOFF, V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3434) wird reichlich Kohlensäurediphenylester gebildet, selbst dann, wenn äquivalente Mengen einer nicht genügend verdünnten wäßr. Natriumphenolatlösung und Phosgen-Toluol-Lösung bei nicht genügender Kühlung miteinander reagieren (BARRAL, MOREL, *C. r.* **128**, 1580; *Bl.* [3] **21**, 724). Nur wenn man zu einer 20%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. Phosgen in Toluol allmählich eine verd. ca. 5%ige wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat bei Temperaturen unterhalb 30—35° gibt, erhält man vorwiegend Chlorameisensäure-phenylester (BAR., MO., *C. r.* **128**, 1579; *Bl.* [3] **21**, 725, 727; vgl. PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). Das Additionsprodukt von Pyridin und Phosgen $2C_5H_5N + COCl_2$ reagiert mit Phenol unter quantitativer Bildung von Kohlensäurediphenylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 117346; *C.* **1901** I, 429). Dagegen entsteht Chlorameisensäurephenylester, wenn man das Additionsprodukt von Phosgen und Antipyrin mit Phenol behandelt (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 117624. 118538; *C.* **1901** I, 428, 651). Chlorameisensäuretrichlormethylester (Perchlormethylformiat) liefert mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat in wäßr. Lösung Chlorameisensäurephenylester, mit 4 Mol.-Gew. Natriumphenolat Kohlensäurediphenylester (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 316). Carbamidsäurechlorid reagiert mit Phenol in äther. Lösung unter Bildung von Carbamidsäurephenylester (GATTERMANN, *A.* **244**, 43). Über die Bildung von Carbamidsäurephenylester aus Phenol und Knallquecksilber s. S. 124. Cyansäuredampf, in Phenol geleitet, bildet Allophansäurephenylester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 516) (TUTTLE, *J.* **1857**, 451). Phenylisocyanat liefert mit Phenol Carbanilsäurephenylester (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 15; *B.* **4**, 249; ECKENROTH, RHOUSOPOULOS, *B.* **18**, 517 Anm.; GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 281; LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 318). Aus Acetylisocyanat und Phenol erhält man Acetylcarbamidsäurephenylester $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (BILLETER, *B.* **36**, 3216). Bei der Einw. einer alkoh. Lösung von Chlorcyan oder Bromcyan auf eine wäßr. oder alkoh. Lösung von Natriumphenolat entsteht (neben etwas Kohlensäure-äthylester-phenylester-imid) Kohlensäure-diphenylester-imid $HN:C(O\cdot C_6H_5)_2$, das beim Erhitzen unter Abspaltung von Phenol in Cyanursäuretriphenylester (Syst. No. 3868) übergeht (NEF, *A.* **287**, 321; HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2467; vgl. A. W. HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 275). Beim Erhitzen von Phenol mit Bromcyan auf 130° wird p-Brom-phenol gebildet, neben Blausäure und etwas Bromammonium (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1555). Beim Eintropfen von Thiophosgen in eine verd. Lösung von Phenol in der entsprechenden Menge Natronlauge entsteht Thiokohlensäurediphenylester (BERGREEN, *B.* **21**, 346; ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 1369). Tropft man eine Lösung von Phenol in der berechneten Menge 5%iger Natronlauge zu einer Lösung der gleichmolekularen Menge $CSCl_2$ in Chloroform bei ca. 30°, so bildet sich vorwiegend Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid $ClCS\cdot O\cdot C_6H_5$ (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 837). Beim Erwärmen von Phenolkalium mit CS_2 auf 75—80° entsteht phenylxanthogensaures Kalium (S. 181) (DACCOMO, *J.* **1892**, 1870; vgl. PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **15**, 608). Beim Leiten eines Gemenges von Phenol und CS_2 über glühendes Kupfer entsteht „Isodiphenylenketon" $C_{13}H_8O$ (Syst. No. 654) (CARNELLEY, DUNN, *B.* **21**, 2005). — Äthoxyacetylchlorid und Phenol liefern in Gegenwart von Pyridin Äthoxyessigsäurephenylester (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 491; *Bl.* [4] **1**, 388). Bei mehrstündigem Erwärmen von α-Oxy-isobuttersäure mit Phenol, Aceton und NaOH erhält man α-Phenoxy-isobuttersäure (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 583; *G.* **36** II, 334). — Beim Erwärmen von Salicylsäure und Phenol mit $POCl_3$ oder PCl_5 (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 472; NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 237; **2**, 134) oder bei Behandlung mit P_2O_5 in Chloroform (BAKUNIN, *G.* **30** II, 358) entsteht Salicylsäure-phenylester (Salol). Auch beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen von salicylsaurem Natrium und Natriumphenolat im Phosgenstrom erhält man Salol (ECKENROTH, *Ar.* **224**, 929; Chem. Fabr. HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 39184; *Frdl.* **1**, 240). Dieses bildet sich auch, wenn man sog. Salicylmetaphosphorsäure, d. i. das Produkt der Einwirkung von P_2O_5 auf Salicylsäure (SCHULTZE, D. R. P. 75830; *Frdl* **1**. 153), mit der gleichmolekularen Menge Phenol auf 140—150° erhitzt (SCHULTZE, D. R. P. 85565;

Frdl. 4, 154). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. „Salicylmetaphosphorsäure" oder mit einem Gemisch von Salicylsäure und P_2O_5 auf erst 200°; dann 170—180° entsteht ein Farbstoff „Phenolsalicylein" $C_{19}H_{16}O_4$ (s. bei Salicylsäure, Syst. No. 1057) (SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* 4, 198). Beim Erhitzen von Phenol mit Salicylsäure in Gegenwart von $SnCl_4$ entstehen 2.4'-Dioxy-benzophenon und 4.4'-Dioxy-benzophenon (MICHAEL, *Am.* 5, 83, 86; STAEDEL, *A.* 283, 179; BAEYER, *A.* 354, 177). Aus p-Oxy-benzoesäure und Phenol bezw. deren Natriumsalzen wird in Gegenwart von $POCl_3$ p-Oxy-benzoesäurephenylester gebildet (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* 2, 138). Beim Erhitzen von p-Oxy-benzoesäure und Phenol mit $SnCl_4$ erhält man 4.4'-Dioxy-benzophenon (MICHAEL, *Am.* 5, 86). Bei der Kondensation von Mandelsäure mit Phenol mittels 73%iger Schwefelsäure bei 125° entstehen das Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C_6H_5}{O}>CO$ (Syst. No. 2467) und die 4-Oxy-diphenylessigsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 28, 989; 30, 124). Auch die Kondensation von Mandelsäurenitril mit Phenol durch Erhitzen mit 73%iger Schwefelsäure liefert das Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure und etwas 4-Oxy-diphenylessigsäure (BIST., SIMONIS, *B.* 31, 2812). Beim Erwärmen von Phenol und Benzilsäure in Benzol mit $SnCl_4$ erhält man 4-Oxy-triphenylessigsäure (BIST., NOWAKOWSKI, *B.* 34, 3063), beim Zusammenschmelzen der Komponenten daneben in geringer Menge das Lacton der 2-Oxy-triphenylessigsäure (v. LIEBIG, *B.* 41, 1646). — Beim Erhitzen von Phenol mit Äpfelsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder von Zinkchlorid entsteht (unter intermediärer Bildung von Formylessigsäure) Cumarin (Syst. No. 2464) (v. PECHMANN, *B.* 17, 929). Phenol kondensiert sich mit Kaliumtartrat in Gegenwart von $POCl_3$ zu Weinsäurediphenylester (KREIS, D. R. P. 101860; *C.* 1899 I, 1175). Beim Erwärmen von neutralem Natriumcitrat mit 3 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ erhält man Citronensäuretriphenylester (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 470).

Kondensation von Phenol mit Brenztraubensäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: BÖTTINGER, *B.* 16, 2071; vgl. auch HOMOLKA, *B.* 18, 989. Bei der Kondensation von Acetessigester mit Phenol mittels kalter konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* 34, 421; vgl. v. PECH., DUISBERG, *B.* 16, 2127) oder besser mit 73%iger Schwefelsäure bei 75° bis 85° (PETERS, SIMONIS, *B.* 41, 831) entsteht 4-Methyl-cumarin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O\text{———}CO}$. Analog kondensiert sich Phenol mit Methylacetessigester in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 75—85° zu 3.4-Dimethyl-cumarin (PET., SIM.). α-Chlor-acetessigester setzt sich mit Natriumphenolat zu α-Phenoxy-acetessigester um, der durch konz. Schwefelsäure zum Äthylester der 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{\text{———}O}$ kondensiert wird (HANTZSCH, *B.* 19, 1292). Mucohromsäure (Bd. III, S. 728) liefert mit Phenol in alkal. Lösung die Säure $HOC\cdot CBr:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 188). — Beim Erwärmen von Benzoylameisensäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 120° bildet sich Benzaurin (Syst. No. 588) (HOMOLKA, *B.* 18, 988). Phthalaldehydsäure wird durch 73%ige Schwefelsäure mit Phenol bei niedriger Temperatur zu [4-Oxy-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C_6H_4\cdot OH}{CO}>O$ kondensiert (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* 27, 2632; vgl. BIST., YSSEL DE SCHEPPER, *B.* 31, 2791). Aus o-Benzoyl-benzoesäure und Phenol entsteht beim Erhitzen mit Zinnchlorid (v. PECHMANN, *B.* 13, 1613) oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (BAEYER, *A.* 354, 171) Phenyl-[4-oxy-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH}{CO}>O$ (Syst. No. 2518).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfinsäuren und Sulfonsäuren sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Phenol liefert beim Erwärmen mit Benzolsulfinsäure vorwiegend 4-Oxy-diphenylsulfid (Syst. No. 555) und Benzolsulfonsäure (HINSBERG, *B.* 36, 109; Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* 1904 I, 130). — Aus Benzolsulfonsäurechlorid entsteht beim Erwärmen mit Natriumphenolat in Benzollösung (OTTO, *B.* 19, 1832) oder mit Phenol, vorteilhaft bei Zusatz von Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 66, 68 Anm., 79), Benzolsulfonsäurephenylester. Erwärmt man Phenol mit 2 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurechlorid und $ZnCl_2$ auf 50—60°, so erhält man den Benzolsulfonsäureester des p-Oxy-diphenylsulfons $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (SCHIA.). Erhitzt man Kaliumphenolat mit dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) auf 170°, so bildet sich 1-Phenoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* 1905 I, 1517). Trägt man in eine Schmelze von Phenol und Kali das Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) ein, und erhitzt auf 150—160°, so entsteht 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (BAY. & Co.). Erhitzt man das Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)

mit Phenol und Kali auf 180°, so erhält man 1.5-Diphenoxy-anthrachinon (BAY. & Co.). Beim Erhitzen von Phenol mit o-Sulfobenzoesäure-anhydrid auf 130—138° entsteht Phenolsulfurein (Syst. No. 2725) (SOHON, *Am.* 20, 263).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-carbonsäuren sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Phenol liefert beim Erhitzen mit Dimethylamin auf 250° Dimethylanilin (MENSCHUTKIN, Ж. **30**, 249; *C.* **1898** II, 478). Bei längerem Kochen von Phenol mit Dimethylamin und Formaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung wird Dimethylaminomethyl-phenol $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1855) gebildet (BAYER & Co., D. R. P. 92309; *Frdl.* 4, 103; vgl. AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 281, 282, 290). Beim Erhitzen von salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Phenol und alkoh. Natriumäthylatlösung auf 120° erhält man Dimethyl-[β-phenoxy-äthyl]-amin (KNORR, *B.* **38**, 3148). — Beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Anilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1298) oder mit Anilin und $SbCl_3$ auf 250—260° (BUCH, *B.* **17**, 2639) entsteht Diphenylamin. Dimethyläthylphenylammoniumjodid setzt sich mit Natriumphenolat bei 150° bis ca. 300° zu Methyläthylanilin und Anisol um (E. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1801). Kocht man Methylendianilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ mit 2 Mol.-Gew. Phenol in Xylol, so erhält man [2-Oxy-benzyl]-anilin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1855) (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3967). Beim Erhitzen von Phenol und Methylendianilin auf 200° entstehen [2-Oxy-benzyl]-anilin und [4-Oxy-benzyl]-anilin (BISCH., FRÖ.). Anhydroformaldehydanilin gibt beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbade [2-Oxy-benzyl]-anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 109498; *C.* **1900** II, 457). Einw. von ω-Chlor-acetanilid auf Natriumphenolat s. S. 126. Einw. von α-Brom-fettsäure-arylamiden s. S. 127. Reaktion von Phenylisocyanat mit Phenol s. S. 129. Phenol vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin zu einem Additionsprodukt (Syst. No. 1871) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 818; vgl. KREMANN, *M.* **25**, 1324). Mit p-Nitroso-dimethylanilin-hydrocyanid gibt Phenol ein Additionsprodukt $C_6H_5\cdot OH + 2ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + HCN$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **6**, 544). Bei Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin auf Phenol in alkal. Lösung, besonders bei anfänglichem Zusatz von Zinkstaub oder Traubenzucker, entsteht Phenolblau $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ (Syst. No. 1769) (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283). Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat auf ca. 300° Dimethylanilin und Phenylbenzyläther (E. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1801). Oxydiert man o-Phenylendiamin zusammen mit Phenol in wäßr. Lösung mit Braunstein, so entsteht eine indophenolähnliche Substanz, welche durch Reduktion mit Schwefelnatrium in 4-Oxy-2'-amino-diphenylamin (Syst. No. 1850) übergeführt werden kann (ULLMANN, FUKUI, *B.* **41**, 824). Bei gemeinsamer Oxydation von Phenol und p-Phenylendiamin in wäßr. Lösung mit MnO_2 oder PbO_2 erhält man das Indophenol $HN:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (= $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$) (Syst. No. 1766) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 179295; *C.* **1907** I, 437; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 179294; *C.* **1907** I, 437); dieses entsteht auch bei der Oxydation mit Hypochloritlösung in Gegenwart von Kupfersalzen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 204596; *C.* **1909** I, 115). Bei gemeinsamer Oxydation von p-Amino-dimethylanilin und Phenol in wäßr.-essigsaurer Lösung mit Kaliumdichromat entsteht Phenolblau (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283; BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1132), desgl. durch Oxydation in alkal. Lösung mit Natriumhypochlorit (GNEHM, BOTS, *J. pr.* [2] **69**, 162).

Läßt man eine Lösung von p-Amino-phenol und Phenol in Natronlauge in eisgekühlte, mit NaCl versetzte Natriumhypochloritlösung laufen, so erhält man das Indophenol $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ (Syst. No. 1846) als Natriumsalz (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157288; *C.* **1905** I, 315; vgl. WURSTER, *B.* **20**, 2936). Bei gemeinsamer Oxydation von 2.6-Dibrom-4-amino-phenol und Phenol in alkal. Lösung mit Kaliumdichromat wird das Indophenol $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_2Br_2:O$ (= $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$) (Syst. No. 1852) gebildet (MÖHLAU, *B.* **16**, 2850). Oxydiert man 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol (als Zinksalz) mit Phenol zusammen in wäßriger Lösung durch Kaliumdichromat, so erhält man Methylenviolett

O:[Ring]—N=/—S—[Ring]·$N(CH_3)_2$

(BERNTHSEN, *A.* **251**, 97). Aus p-Amino-acetanilid, Phenol und Schwefel entsteht bei 200—250° ein brauner Schwefelfarbstoff (DAHL & Co., D. R. P. 123612; *C.* **1901** II, 798).

Hippursäure liefert beim Erwärmen mit Phenol und $POCl_3$ Hippursäurephenylester (WEISS, *B.* **26**, 1700; *H.* **20**, 412). Über eine beim Erhitzen von Hippursäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure entstehende Verbindung $C_8H_{11}O_6NS$ vgl. bei Hippursäure, Syst. No. 920. Erhitzt man 2'-Oxy-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Phenol und 50%iger Schwefelsäure, so erhält man neben einem alkalilöslichen Kondensationsprodukt das Diäthylamino-fluoran (Höchster Farbw., D. R. P. 115991; *C.* **1900** II, 1251).

Beispiele für die Einwirkung von Diazoverbindungen und Diazoaminoverbindungen. Diazomethan gibt mit Phenol bei gelinder Wärme in äther. Lösung Anisol (v. PECHMANN, *B.* **28**, 857). — Phenol vermag mit gewissen festen Diazoniumsalzen bei gewöhnlicher Temperatur lockere Additionsprodukte zu bilden; so entsteht mit Benzoldiazoniumchlorid ein öliges Additionsprodukt, mit p-Brom-benzoldiazoniumchlorid die Verbindung

$BrC_6H_4 \cdot N_2Cl + 2C_6H_5 \cdot OH$ (Syst. No. 2193), mit Tribrombenzoldiazoniumbromid die Verbindung $Br_3C_6H_2 \cdot N_2Br + 2C_6H_5 \cdot OH$ (HANTZSCH, *B.* 31, 2054, 2055). Vermischt man die Lösungen von Diazoniumsalzen mit alkal. Phenollösung, so bilden sich Oxyazoverbindungen. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung entsteht 4-Benzolazo-phenol $C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst. No. 2112) (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 234; MAZZARA, *G.* 9, 424; *J.* 1879, 465; VIGNON, *C. r.* 138, 1278; *Bl.* [3] 31, 764); daneben bilden sich geringe Mengen 2-Benzolazo-phenol (BAMBERGER, *B.* 33, 3188). Läßt man 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung einwirken, so erhält man 2.4-Bis-benzolazo-phenol $C_6H_3(OH)(N:N \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2112) (VIG., *C. r.* 138, 1278; *Bl.* [3] 31, 765). Mit 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid gibt Phenol in alkal. Lösung 2.4-Bis-benzolazo-phenol und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* 40, 2663; HELLER, NÖTZEL, *J. pr.* [2] 76, 58; HE., *J. pr.* [2] 77, 192; vgl. VIG., *C. r.* 138, 1279; *Bl.* [3] 31, 766; [4] 3, 1030). Versuche über die Kuppelung von Diazoniumsalzen mit Phenol in saurer Lösung: ORTON, EVERATT, *Soc.* 93, 1012. Zersetzt man Benzoldiazoniumsalzlösung in Gegenwart von Phenol durch Erwärmen, so erhält man Diphenyläther, 2-Oxy-diphenyl und 4-Oxy-diphenyl (HIRSCH, *B.* 23, 3707; D. R. P. 58001; *Frdl.* 3, 51; NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* 29, 123; vgl. HOFFMEISTER, *A.* 159, 194). Beim Erwärmen des festen Diazoniumsulfats aus Anthranilsäure mit 2—3 Tln. Phenol auf dem Wasserbade entstehen o-Phenoxy-benzoesäure, 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (als Lacton) und 4'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* 284, 308, 317; vgl. GRIESS, *B.* 21, 981). Die Diazoniumsulfate aus m- und p-Amino-benzoesäure geben beim Erwärmen mit Phenol m- bezw. p-Phenoxy-benzoesäure (GRIESS.)

Beim Erwärmen von Diazoaminobenzol mit Phenol entstehen Anilin und 4-Benzolazo-phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 372). Durch Erwärmen von 4-Methyl-diazoaminobenzol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$ mit Phenol anfangs auf 70—80°, dann auf 100° erhielten HEU., OE. (*B.* 20, 907) neben Anilin und p-Toluidin ein Gemisch von Oxyazoverbindungen. Nach NOELTING, BINDER (*B.* 20, 3008) entstehen durch Erwärmen einer Lösung von 4-Methyl-diazoaminobenzol in überschüssigem Phenol mit etwas Ätznatron auf ca. 60° nur p-Toluidin und 4-Benzolazo-phenol. Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3') liefert beim Erwärmen mit Phenol m-Amino-benzoesäure und 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (HEU., OE., *B.* 20, 907).

Beispiele für die Einwirkung von C-Phosphor-Verbindungen. P-Chlor-diphenylphosphin liefert beim Erwärmen mit Phenol im Wasserstoffstrom Phenoxydiphenylphosphin $(C_6H_5)_2P \cdot O \cdot C_6H_5$ (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2109). Das Diphenylphosphinigsäurechlorid $(C_6H_5)_2POCl$, erhalten aus der Säure mit PCl_5, gibt mit Phenol Diphenylphosphinigsäurephenylester $(C_6H_5)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$ (MICH., LA COSTE, *B.* 18, 2114). Aus p.p-Ditolylthiophosphinigsäurechlorid $(C_7H_7)_2PSCl$ entsteht beim Erhitzen mit überschüssigem Phenol. p.p-Ditolyl-thiophosphinigsäurephenylester $(C_7H_7)_2PS \cdot O \cdot C_6H_5$ (MICH., SÖCHTIG, *A.* 315, 69). — Isoamylphosphinsäuredichlorid $C_5H_{11} \cdot POCl_2$ reagiert mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat beim Erwärmen in trocknem Äther unter Bildung von Isoamylphosphinsäurediphenylester $C_5H_{11} \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$ (GUICHARD, *B.* 32, 1579).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Bei 10-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) und Phenol auf 150° entsteht [β-Oxy-äthyl]-phenyl-äther $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (ROITHNER, *M.* 15, 674). Beim Erhitzen von Phenol und Epichlorhydrin unter Druck auf 150° bezw. 160° werden γ-Chlor-propylenglykol-α-phenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (LINDEMAN, *B.* 24, 2146; E. FISCHER, KRÄMER, *B.* 41, 2730) und etwas Phenylglycidäther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{CH_2}_{O}$ (LI.) gebildet. Beim Stehen von Epichlorhydrin mit einer wäßr.-alkal. Phenollösung erhält man Phenylglycidäther (LI.; BOYD, MARLE, *Soc.* 93, 840). Durch Erhitzen von Phenol mit Epichlorhydrin und Natriumäthylat in Alkohol entsteht Glycerin-α.α'-diphenyläther (LI.; BOYD., MA.); *Soc.* 93, 840; vgl. BOYD, MA., *Soc.* 95, 1807). Phenylglycidäther liefert bei Behandlung mit Phenol und kalter wäßr. Kalilauge oder rascher mit heißer alkoh. Natriumäthylatlösung Glycerin-α.α'-diphenyläther (LI.; BOYD, MA., *Soc.* 93, 841). Einw. von Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Naphthalsäureanhydrid auf Phenol bezw. Natriumphenolat s. S. 127—128. Phenol gibt mit Brenzschleimsäurechlorid und Kalilauge Brenzschleimsäurephenylester (Syst. No. 2574) (BAUM, *B.* 37, 2951). Es reagiert mit Cumarilsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung des Cumarilsäureesters des 2-[p-Oxy-benzoyl]-cumarons $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* 41, 1338). Einw. von o-Sulfobenzoesäureanhydrid auf Phenol s. S. 131. Einw. von Paraldehyd s. S. 124. — Bei der Kondensation von Isatin mit Phenol mittels konz. Schwefelsäure erhält man die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_4 \cdot OH)_2}_{NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3240) (BAEYER,

LAZARUS, *B.* **18**, 2641). Analog verläuft die Kondensation halogenisierter Isatine mit Phenol (LIEBERMANN, DANAILA, *B.* **40**, 3593). Einw. von Phthalimid auf Phenol s. S. 128. Einw. von Diazomethan s. S. 131. Alloxan gibt mit Phenol bei Behandlung mit Salzsäure oder $ZnCl_2$ in wäßr. Lösung die Verbindung $OC{<}{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}{>}C{<}{OH \atop C_6H_4(OH)^4}$ (Syst. No. 3638) (BÖHRINGER, D. R. P. 107720; *C.* **1900** I, 1113; vgl. Bö., D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

Biochemisches Verhalten.

Phenol wirkt in fester Form oder in konz. Lösung stark ätzend auf die Haut. Noch in 20—33-facher Verdünnung wirkt es irritativ und nekrotisierend; bei festen Verbänden sind selbst mit 2—3 $^0/_0$iger Phenollösung Nekrosen beobachtet worden. Abgesehen von der lokalen Wirkung äußert es auch eine resorptive Wirkung auf das Zentralnervensystem und Rückenmark, die sich bei Tieren erst als heftige Reizung, dann als Lähmung ausspricht, während beim Menschen das Reizungsstadium meist sehr zurücktritt (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 122—124). Phenol wirkt auf Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde, denen es mit Wasser innerlich gegeben wird, nach Hervorrufung von Krämpfen, tödlich (WÖHLER, FRERICHS, *A.* **65**, 344). Über die toxische und letale Dosis bei Tieren s. z. B. STOLNIKOW, *H.* **8**, 272; DUPLAY, CAZIN, *C. r.* **112**, 627; K. TOLLENS, *A. Pth.* **52**, 220. Über die tödliche Dosis für Menschen s. KOBERT, a. a. O. Über die Verteilung des Phenols auf die einzelnen Organe des menschlichen Körpers nach Vergiftung durch interne Verabreichung s. BISCHOFF, *B.* **16**, 1341.

Als Gegengift gibt man bei Vergiftungen durch Phenol Zuckerkalk; bei Hautverätzungen wäscht man mit Alkohol (KOBERT, a. a. O.). Über die Wirkung des Alkohols s. TAYLOR, *C.* **1909** I, 567. Auch Terpentinöl ist bei Phenolvergiftung als Gegenmittel erfolgreich gewesen (ALLEN, *Apotheker-Ztg.* **19**, 447 [1904]; s. SCHIMMEL & Co., Ber. v. Oktober **1904**, 89). Über den Einfluß von Natriumsulfat und von Natriumsulfit auf den Verlauf der Vergiftung s. TAUBER, *A. Pth.* **36**, 202.

Giftwirkung des Phenols auf Pflanzen: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76**, 293 [1898]. Phenol hemmt in 0,5 $^0/_0$iger Lösung die Entwicklung von Fäulnisbakterien und tötet sie in 4,25 $^0/_0$iger Lösung (MARCUS, PINET, *Comptes rendus des séances et mémoires de la Société de Biologie* [7] 4, 723; vgl. RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 70; **32**, 326). Phenol wirkt desinfizierend, tötet aber z. B. Milzbrandsporen erst bei 48-stdg. Einwirkung in 5 $^0/_0$iger Lösung (vgl. KOCH, *Mitteilungen aus dem Kais. Gesundheitsamte* 1, 242). In Alkohol oder Öl gelöst hat Phenol keine desinfizierende Kraft (KOCH, a. a. O.). Über die Theorie der Desinfektionswirkung des Phenols vgl. REICHEL, *Bio. Z.* **22**, 149, 177, 201. Ca. 0,25 $^0/_0$ige Phenollösung unterdrückt die Gärwirkung der Hefe, ca. 0,5 $^0/_0$ige Lösung tötet Hefe (KNOESEL; s. BUCHNER, HOFFMANN, *Bio. Z.* 4, 227; vgl. BOKORNY, *Ch. Z.* **30**, 554). 0,1 $^0/_0$ Phenol schädigt die Gärwirkung des Hefepreßsaftes nur unbedeutend, 0,5 $^0/_0$ setzen die Gärkraft um 40 $^0/_0$ herab, 1,2 $^0/_0$ machen die Zymase unwirksam (BU., HO., *Bio. Z.* **4**, 228; DUCHAČEK, *Bio. Z.* **18**, 226).

Phenol wird vom Menschen als Kaliumsalz des Schwefelsäuremonophenylesters im Harn ausgeschieden (BAUMANN, *B.* **9**, 57; *H.* **2**, 336), desgl. vom Hunde (BAU., *H.* **2**, 336). Phenol, einem Hund aufs Fell gepinselt, geht in den Harn z. T. auch als Schwefelsäure-mono-[p-oxy-phenyl]-ester, zum kleinen Teil ferner als Schwefelsäure-mono-[o-oxy-phenyl]-ester über, aus denen durch Erwärmen mit Salzsäure Hydrochinon bezw. Brenzcatechin erhalten wird (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **3**, 156). Auf das Auftreten von Oxydationsprodukten ist auch die dunkle Farbe des „Carbolharns" zurückzuführen (BAU., PR., *H.* **3**, 158). Bei der Bildung des Schwefelsäuremonophenylesters im Hundeorganismus ist die Niere wahrscheinlich nicht beteiligt (CHRISTIANI, BAUMANN, *H.* **2**, 354); vielmehr ist die Leber als Hauptbildungsstätte anzusehen (EMBDEN, GLÄSSNER, *C.* **1902** I, 271; SATTA, *J. Th.* **1908**, 587). Im Harn des Kaninchens kann man nach Verfütterung von Phenol d-Phenolglykuronsäure nachweisen (KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **30**, 484; *Z. B.* **27**, 246; *J. Th.* **1890**, 206; *B.* **24** Ref., 915); desgleichen im Harn des Hammels (E. SALKOWSKI, NEUBERG, *Bio. Z.* **2**, 309).

Phenol koaguliert Eiweiß (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 199; vgl. RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 70; **32**, 324).

Verwendung.

Man gebraucht Phenol als Desinfektionsmittel. Ferner dient es als Ausgangsmaterial bei der Fabrikation von Pikrinsäure (für Sprengstoffzwecke) (S. 118), Kunstharzen (S. 108), Farbstoffzwischenprodukten (o- und p-Nitro-phenol, 2.4-Dinitro-phenol, p-Amino-phenol, p-Phenetidin), Farbstoffen [z. B. für: Brillantgelb (Syst. No. 2156; *Schultz, Tab.* No. 303), Diaminscharlach B (*Schultz, Tab.* No. 319), Diamingelb N (*Schultz, Tab.* No. 404), Diamingoldgelb (Syst. No. 2156; *Schultz, Tab.* No. 431), Chloramingrün B (*Schultz, Tab.* No. 470), Diamingrün B (*Schultz, Tab.* No. 474), Aurin (Syst. No. 783; *Schultz, Tab.* No. 718); weitere Verwendung des Phenols für Farbstoffe s. *Schultz, Tab.*

No. 125, 205, 315, 373, 464, 467, 718, 732, 775], pharmazeutischen und technischen Präparaten [Salicylsäure, Salol, Aspirin, Salipyrin, Phenacetin, Salophen, Phenolphthalein, Sozojodol, Dulcin (Süßstoff), Diaminophenol (photographischer Entwickler)], Riechstoffen [Diphenyläther, Salicylsäuremethyl- und isoamylester, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Cumarin].

Analytisches.

Nachweis. Der charakteristische Geruch des Phenols kann in einer wäßr. Lösung von 1 : 2800 eben noch wahrgenommen werden (LANDOLT, *B.* **4**, 771). — Phenol gibt mit neutraler Eisenchloridlösung Violettfärbung (vgl. SCHIFF, *A.* **159**, 165). Diese Färbung beruht auf einer Ferrisalzbildung (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2066; vgl. dazu HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 22). Die Färbung ist in 1%iger Lösung stark, in 1‰iger Lösung noch schwach erkennbar (CLOETTA, SCHAER, *Ar.* **216**, 258, 259). Bei einer Verdünnung von 1 : 2100 ist sie nur bei Betrachtung dicker Schichten noch erkennbar (LANDOLT, *B.* **4**, 770). In sehr verdünnter, wäßr. Lösung tritt die Reaktion nicht ein (SARAUW, *B.* **15**, 46); desgl. nicht in alkoh. Lösung (HESSE, *A.* **182**, 161 Anm.), und zwar schon, wenn auf 100 Gewichtsteile Wasser mehr als 2,53 Gewichtsteile absol. Alkohol zugesetzt werden (PETERS, *Z. Ang.* **11**, 1078). Die Violettfärbung durch $FeCl_3$ bleibt ferner in verd. Lösungen aus, wenn sie freie Mineralsäure (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) oder Neutralsalze (z. B. NaCl) enthalten (KLIMMER, *J. pr.* [2] **60**, 284 Anm.). — MILLONS Reagens (eine nitrose Gase enthaltende Lösung von Mercuronitrat) gibt mit Phenollösung erst eine schwache, dann tiefe Rotfärbung und schließlich einen braunroten amorphen Niederschlag (VAUBEL, *Z. Ang.* **13**, 1127; vgl. PLUGGE, *Fr.* **11**, 173; *Ar.* **226**, 9; CLOETTA, SCHAER, *Ar.* **216**, 253, 259). Kocht man die Phenollösung mit etwas MILLONschem Reagens, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefroter Farbe löst (ALMÉN, *J.* **1876**, 1079). Mit dieser Reaktion ist Phenol noch in einer Lösung von 1:200000 (PLUGGE) und 1:2000000 (ALMÉN) nachweisbar. — Versetzt man die Lösung von Phenol mit $^1/_4$ Vol. Ammoniak, gibt einige Tropfen Chlorkalklösung (1 Tl. Chlorkalk auf 20 Tle. Wasser) und erwärmt gelinde, so tritt sofort oder bei geringerem Gehalt nach einiger Zeit Blaufärbung ein; sie ist in einer Verdünnung von 1:4000 noch sehr stark (LEX, *B.* **3**, 458; E. SALKOWSKI, *Fr.* **11**, 316). Diese Reaktion läßt noch 1 Tl. Phenol in 7000 Tln. Wasser erkennen (LANDOLT, *B.* **4**, 771). Der Träger dieser Blaufärbung ist Indophenol $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2069). Mit Natriumhypobromit gibt Phenol bei Gegenwart von NH_3 eine chromgrüne Färbung, die bei einem Phenolgehalt von 1:10000 hellgrün erscheint (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1419). Versetzt man eine Phenollösung zunächst mit etwas Ammoniak, dann mit etwas Bromwasser (weniger gut mit Chlorwasser), so entsteht eine blaue, sehr stabile Färbung, die bei einer Verdünnung von 1:10000 nicht mehr deutlich ist (CLOËTTA, SCHAER, *Ar.* **216**, 253). Löst man einige Krystalle von Phenol in 1 ccm Alkohol, gibt einige Tropfen NH_3 und schließlich Jod in alkoh. Lösung zu, so verschwindet das Jod anfangs rasch, dann schwieriger, und schließlich zeigt die Lösung eine wassergrüne Färbung (MAREAU, *C.* **1901** II, 60). Eine blaue, später grün werdende Färbung erhält man ferner bei Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenollösung in Gegenwart von NH_3 (WURSTER, *B.* **20**, 2934). Eine blaue Färbung und Verbindung erhält man auch, wenn eine mit NH_3 versetzte alkoh. Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt (LEX *B.* **3**, 458; PHIPSON, *C. r.* **76**, 1417; *Chem. N.* **27**, 299; *J.* **1873**, 722). — Bei allmählichem Zusatz von Phenol in wäßr. Lösnng zu einer überschüssigen ammoniakalischen Lösung von Kaliumferricyanid entsteht eine goldgelbe, hierauf braune Färbung (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). — Schüttelt man Phenol mit konz. Schwefelsäure, der vorher 5% festes Kaliumnitrit zugesetzt wurden, so färbt sich die Lösung braun, dann grün und zuletzt blau (LIEBERMANN, *B.* **7**, 248). Über die bei dieser Reaktion entstehenden Produkte vgl.: LIEBERMANN, *B.* **7**, 247, 806, 1098; KRAEMER, *B.* **17**, 1877; BRUNNER, CHUIT, *B.* **21**, 249; DECKER, SSOLONINA, *B.* **36**, 2894. Löst man p-Nitroso-phenol in überschüssigem Phenol und gibt wenig konz. Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Mischung dunkelkirschrot und löst sich nach Verdünnung mit Wasser mit blauer Farbe in Kalilauge (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 966). Die gleiche Farbreaktion erhält man mit Chinonchlorimid (HIRSCH, *B.* **13**, 1909). — Phenol gibt mit 10 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 20 Tropfen 40%iger Formollösung einen rosafarbenen Niederschlag, der beim Erwärmen dunkler wird (POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 143; *C.* **1909** I, 1508). Kocht man Phenollösung, die mit dem doppelten Volum konz. Schwefelsäure versetzt ist, mit einigen Tropfen Benzaldehyd auf, läßt erkalten, verdünnt und macht alkalisch, so erhält man eine violettblaue Lösung, die den Nachweis von noch 0.0005 g Phenol in 1 ccm Lösung gestattet (MELZER, *Fr.* **37**, 345). — Farbreaktionen des Phenols mit einigen organischen Säuren in Gegenwart von kalter konz. Schwefelsäure: FENTON, BARR, *C.* **1908** I, 1425. — Phenol gibt (im Gegensatz zu Guajacol, Resorcin usw.) bei der Behandlung mit Pfefferminzöl eine blaugrüne Färbung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Abkühlen wieder auftritt, und zwar mit gleicher Intensität, falls Phenol im Überschuß gewesen (FIORA, *C.* **1901** I, 843). — Überschüssiges Brom-

wasser erzeugt in einer Phenollösung einen gelblichweißen flockigen Niederschlag von $C_6H_2OBr_4$, d. i. 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620), der beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Phenol übergeht (LANDOLT, *B.* **4**, 770). Dieser Niederschlag tritt noch in einer Verdünnung von 1:50000 ein; eine minimale Ausscheidung ist sogar noch in einer Verdünnung von 1:100000 zu beobachten (CLOËTTA, SCHAER, *Ar.* **218**, 252, 259; vgl. LANDOLT, *B.* **4**, 770).

Zur Unterscheidung des Phenols von den Kresolen vgl.: ARNOLD, MENTZEL, *C.* **1903 I**, 785; ARNOLD, WERNER, *C.* **1905 II**, 1833.

Zum Nachweis des Phenols und zur Identifizierung eignet sich das Benzoat, erhalten durch Schütteln des Phenols mit Benzoylchlorid und Natronlauge (vgl. BÉHAL, CHOAY, *C. r.* **118**, 1211), ferner der Diphenylcarbamidsäurephenylester, erhalten durch Erwärmen von Phenol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin (HERZOG, *B.* **40**, 1833).

Prüfung auf Reinheit. Wichtigster Maßstab für den Handelswert ist der (im SHUKOWschen Apparat bestimmte) Erstarrungspunkt: 40,5° (WEGER, *Z. Ang.* **22**, 393). Phenol muß mit 15 Tln. Wasser sowie mit 14 Tln. 10 $^0/_0$iger Natronlauge eine klare Lösung geben; die alkal. Lösung darf sich beim Verdünnen mit Wasser nicht trüben (WEGER, *Z. Ang.* **22**, 393; LUNGE, KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. I [Braunschweig 1912], S. 835; LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III [Berlin 1911], S. 435). Es darf nicht penetrant nach Schwefelverbindungen oder anderen Teerprodukten riechen (LU., KÖH.; LU., BERL). Prüfung auf Wasser s. LU., KÖH.

Das Deutsche Arzneibuch (5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 14) stellt folgende Anforderungen an Phenol: Erstarrungspunkt: 39—41° (vgl. hierzu EGER, *Pharm. Ztg.* **48**, 210), Kp: 178° bis 182°; die wäßr. Lösung (1 +15) soll klar sein und darf Lackmuspapier nicht röten; Phenol darf beim Verdampfen auf dem Wasserbade höchstens 0,1 $^0/_0$ Rückstand hinterlassen.

Quantitative Bestimmung. Durch Fällung mit überschüssigem Bromwasser und Wägung als $C_6H_2OBr_4$, d. i. 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3): LANDOLT, *B.* **4**, 771; MASCARELLI, *G.* **39 I**, 180; vgl. WEINREB, BONDI, *M.* **6**, 506). — Man fällt das Phenol mit überschüssiger titrierter Bromlösung, gibt Kaliumjodid hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (KOPPESCHAAR, *Fr.* **15**, 234). Die Reaktion verläuft hierbei nach den Gleichungen: $C_6H_6O + 8Br = C_6H_2OBr_4 + 4HBr$ und $C_6H_2OBr_4 + 2KI = C_6H_2Br_3 \cdot OK + KBr + 2I$; durch KI wird also das zunächst entstandene 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) in 2.4.6-Tribrom-phenol übergeführt, so daß schließlich auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Brom verbraucht erscheinen, wenn man aus dem ausgeschiedenen Jod die verbrauchte Brommenge berechnet (WEINREB, BONDI, *M.* **6**, 508). Statt des Bromwassers verwendet man zweckmäßig das aus 5 Mol.-Gew. NaBr und 1 Mol.-Gew. $NaBrO_3$ bestehende Salzgemisch, wie man es durch Eindampfen von Natronlauge mit überschüssigem Brom erhält, unter Zusatz von Salzsäure: $5NaBr + NaBrO_3 + 6HCl = 6Br + 6NaCl + 3H_2O$ (K., *Fr.* **15**, 237). Zur Ausführung der Titrierung braucht man: 1. eine Lösung von Natriumthiosulfat, deren Volumstärke einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht; 2. eine Lösung von 125 g KI im Liter; 3. eine Lösung obigen Salzgemisches, von der 50 ccm, versetzt mit 10 ccm der Kaliumjodidlösung und 5 ccm konz. Salzsäure und dann mit ca. 100 ccm Wasser, 86—95 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechen; 4. Stärkelösung. Man versetzt die wäßr., etwa 0,1 g enthaltende Phenollösung mit 100 ccm der Lösung des Salzgemisches, gibt 5 ccm konz. Salzsäure hinzu und schüttelt das Gemenge im Stöpselglase; nach 15 Minuten fügt man 10 ccm Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit der Natriumthiosulfatlösung, indem man gegen Ende der Operation etwas Stärkelösung hinzufügt. Der $^0/_0$-Gehalt an Phenol beträgt 0,61751(2a—b), wobei a die Anzahl der ccm Thiosulfatlösung bezeichnet, welche zur Bestimmung des Bromgehalts des Bromid-Bromatgemisches verbraucht wurden, und b die Anzahl ccm Thiosulfatlösung, die dem Überschuß an Brom bei der Probe entsprechen (K., *Fr.* **15**, 233, 244; vgl. DEGENER, *J. pr.* [2] **17**, 390). Im KOPPESCHAARschen Verfahren ersetzt man vorteilhaft das Natriumbromid-Natriumbromat-Gemisch durch reines Kaliumbromid und Kaliumbromat (SEUBERT, *Ar.* **218**, 326; BECKURTS, *Ar.* **224**, 570). Ein Zusatz von Chloroform gegen Ende der Titration läßt den Endpunkt genauer erkennen (MOERK, *C.* **1904 II**, 1764; LLOYD, *Am. Soc.* **27**, 24). Zur Ausführung des KOPPESCHAARschen Verfahrens vgl. ferner: LLOYD, *Am. Soc.* **27**, 16; OLIVIER, *R.* **28**, 354. — Man löst das Phenol in Wasser und läßt es in überschüssiges schwaches Bromwasser tropfen, bis ein Tropfen der klar abgehobenen Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Der Titer des Bromwassers wird auf Phenollösung von bekanntem Gehalt gestellt (GIACOSA, *H.* **6**, 45). — Man tröpfelt die wäßrige, höchstens $^1/_2$ $^0/_0$ige Phenollösung in 50 ccm Kaliumhypobromitlösung, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärke nicht mehr wirkt; die Hypobromitlösung erhält man durch Lösung von 14—15 g gereinigtem Ätz-

kali in 1 Liter Wasser, allmählichen Zusatz von 10 g Brom und Verdünnen der Lösung, bis 50 ccm derselben 0,05 g Phenol entsprechen (CHANDELON, *Bl.* [2] **38**, 75).

Man löst 2—3 g Phenol in mindestens 6 Mol.-Gew. Natronlauge, verdünnt die Lösung auf 250—500 ccm und versetzt 5—10 ccm auf 60—65° erwärmte Lösung mit überschüssiger $n/_{10}$-Jodlösung, läßt erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 oder 500 ccm, filtriert einen aliquoten Teil ab und titriert das freie Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung (MESSINGER, VORTMANN, *B.* **23**, 2753; MESSINGER, *J. pr.* [2] **61**, 245; vgl. BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403; KOSSLER, PENNY, *H.* **17**, 126). Bestimmung des Phenols im Harn nach MESSINGER-VORTMANN: KOSSLER, PENNY, *H.* **17**, 117; NEUBERG, *H.* **27**, 123. — Zur jodometrischen Bestimmung des Phenols s. a. GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1824.

Bestimmung des Phenols durch Kuppelung mit p-Nitro-benzoldiazoniumsulfat und Wägung des p-Nitrobenzol-azo-phenols: RIEGLER, *C.* **1899** II, 322.

Man titriert das Phenol mit n-Natronlauge in Gegenwart von 2—3 Tropfen alkoholischem 1.3.5-Trinitro-benzol, das durch überschüssige Lauge rötlichgelb wird (BADER, *Fr.* **31**, 58).

Weiteres über die Bestimmung des Phenols s. LUNGE, KÖHLER, S. **834** ff.; über die Bestimmung von Phenolen in roher Carbolsäure und im Harn s. auch S. 108. Zur Bestimmung von Phenol im Kreosotöl vgl. KLEINERT, *Fr.* **23**, 1.

Additionelle Verbindungen des Phenols.

$C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man schüttelt 4 Tle. Phenol mit 1 Tl. Wasser gut durcheinander und kühlt auf 4° ab (CALVERT, *Soc.* **18**, 66; *Z.* **1865**, 530). Krystalle. F: 16°. Ist nach ALEXEJEW (Ж. **15**, 412; *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 307) ein Gemenge. — $5(?)C_6H_6O + SO_2$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in Phenol und Destillieren des Produktes im Strome von SO_2 (HÖLZER, *J. pr.* [2] **25**, 463). Fast rechteckige Tafeln. F: 25—30°; Kp: 140°. Zerfließt an der Luft, indem reines Phenol zurückbleibt. Zersetzt sich ebenso bei der Destillation im Kohlendioxydstrome, destilliert aber unzersetzt im Strome von SO_2. — $2C_6H_6O + TeCl_4$. *B.* Aus Phenol und $TeCl_4$ in äther. Lösung (RUST, *B.* **30**, 2832). Gelbe krystallinische Masse. Bräunt sich bei 182—183°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und wäßr. Alkali, unlöslich in Benzol, Petroläther. — $C_6H_6O + H_3PO_4$. *B.* Durch Lösen von Phenol in Phosphorsäure (D: 1,75—1,76) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 354). Verbindung von phenolartigem Geruch. Schmilzt bei 61—69° unter Trennung in zwei Schichten. — $8C_6H_6O + CO_2$ (?). *B.* Beim Stehenlassen von Phenol mit flüssigem Kohlendioxyd (BARTH, *A.* **148**, 49). Durch Erhitzen von p-Oxy-benzoesäure oder Salicylsäure (aber nicht von m-Oxy-benzoesäure) auf 250—260° und folgendes Abkühlen (KLEPL, *J. pr.* [2] **25**, 464). Kochsalzähnliche Würfel (B.). Schmilzt unter Zersetzung bei 27° (B.), 37° (K.). Zersetzt sich an der Luft in seine Bestandteile, desgl. beim Übergießen mit Wasser, Alkohol, Äther oder $CHCl_3$ (K.). — Verbindung von Phenol mit Oxalsäure $C_{14}H_{14}O_6 = 2C_6H_6O + C_2H_2O_4$ (vielleicht Orthooxalsäurediphenylester $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$). *B.* Beim Destillieren eines äquivalenten Gemisches von Phenol und entwässerter Oxalsäure oder auch durch Lösen beider Komponenten in Eisessig (CLAPARÈDE, SMITH, *Soc.* **43**, 360; STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1740). Dünne Tafeln. F: 126—127° (ST., SM.). Sublimiert (CL., SM.). Destilliert selbst im Vakuum nicht unzersetzt (CL., SM.). Löst sich in Wasser, dabei aber sofort in Phenol und Oxalsäure zerfallend (CL., SM.). Auch Äther spaltet in die Komponenten (CL., SM.). Gibt mit Alkohol Oxalsäurediäthylester und Phenol (CL., SM.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht Aurin (ST., SM.). Verwendung als Desinfektionsmittel: SCHNEIDER, *C.* **1908** II, 969, 1949; CRONER, SCHINDLER, *C.* **1908** II, 969, 1949; ERB, *C.* **1909** I, 1598; G. MAYER, *C.* **1909** II, 1765.

Salze des Phenols (Phenolate).

Salz des Hydrazins $N_2H_4 + 4C_6H_6O$. *B.* Aus wäßr. Hydrazinlösung und Diphenylcarbonat (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **129**, 1255). Blättchen. F: 63—64°.

$NaO \cdot C_6H_5 + 2C_6H_6O$. Nadeln (GENTSCH, D. R. P. 156761; *C.* **1905** I, 313). — $NaO \cdot C_6H_5$ (Natriumphenolat). *B.* Durch Auflösen von 1 At.-Gew. Natrium in einem Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Phenol und absol. Alkohol und Verdunsten der Lösung im Wasserstoffstrome (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 60). Nadeln aus Aceton mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Krystallaceton (MOLL VAN CHARANTE, *C.* **1907** II, 48; *R.* **27**, 63). Wärmetönung beim Lösen von Natriumphenolat in Wasser: DE FORCRAND. — Verbindung von Natriumphenolat mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2NaO \cdot C_6H_5 + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trinitrobenzol und Natriumphenolat in einem Gemisch von Äther und Phenol (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 118). Ziegelrotes amorphes Pulver. Sehr unbeständig. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $KO \cdot C_6H_5 + 3C_6H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106—108° (GENTSCH, D. R. P. 156761; *C.* **1905** I, 313). — $KO \cdot C_6H_5$ (Kaliumphenolat). *B.* Durch Auflösen von Kalium in Phenol, wobei gleichzeitig die Luft durch einen Wasserstoffstrom zu entfernen ist (HARTMANN, *J. pr.* [2] **18**, 36). Aus erhitztem Phenol mit festem Ätzkali (H.; vgl. ROMEI, *Bl.*

[2] **11**, 121). Aus Phenol mit alkoh. Kalilauge (R.). Beim Kochen von Phenol mit Pottaschelösung (BAUMANN, *B.* **10**, 686). Äußerst hygroskopische Nadeln (H.). Lösungswärme: DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 62. Färbt sich an der Luft erst gelblich, dann rotbraun (R.). — $3\,CuO + 2\,C_6H_6O$ (?). *B.* Aus Kaliumphenolat durch Fällung mit Kupfersulfatlösung (ROMEI; *Bl.* [2] **11**, 121). Grünes Pulver.

$Ca(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Kalk auf Phenol bei Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 147999; *C.* **1904 I**, 134). Die wäßr. Lösung zersetzt sich oberhalb 70° in basisches Calciumphenolat $HO\cdot Ca\cdot O\cdot C_6H_5$ und Phenol. — $Ba(O\cdot C_6H_5)_2 + 2\,H_2O$. Krystallrinden (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 203). Bariumphenolat löst sich in 0,4 Tln. Wasser von 100° (RIEHM, D. R. P. 53307; *Frdl.* **2**, 9).

$Al(O\cdot C_6H_5)_3$. *Darst.* Zu erhitztem Phenol fügt man anfangs sehr langsam Aluminium in Form von Streifen hinzu und entfernt die Wärmequelle, sobald die Reaktion gut im Gange ist. Sobald sie aufhört, gibt man Al im Überschuß hinzu, erhitzt stark, bis kein Wasserstoff mehr entweicht, gießt auf eine Platte aus und läßt erkalten (COOK, *Am. Soc.* **28**, 608; vgl. GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **39**, 9). Durchscheinende, glasartig glänzende Masse, die grau bis schwarz gefärbt ist (C.). Schmilzt bei ca. 265° unter Bildung von Phenol und Diphenyläther (C.). D: 1,23 (C.). Sehr leicht löslich in wasserfreiem Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in Chloroform, Anilin, Aceton, Benzol, in allen Fällen unter Zersetzung (C.). Gibt bei der Destillation Diphenyläther, Phenol und Xanthen (G., T., *Soc.* **41**, 7)[1]). Wasser zersetzt unter Bildung von Aluminiumhydroxyd (C.). Mineralsäuren setzen unter Bildung der entsprechenden Salze Phenol in Freiheit, Essigsäure wirkt sehr langsam ein; Natronlauge zersetzt unter Bildung von Natriumphenolat und Natriumaluminat (C.). Aluminiumphenolat reagiert mit absol. Alkohol unter Bildung von $Al(O\cdot C_2H_5)_3$ und Phenol (C.), mit absol. Äther unter Bildung von $Al(O\cdot C_2H_5)_3$ und Phenetol (C.). — $Cl_2Al\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 10 g Phenol mit 100 g CS_2 und 13 g $AlCl_3$ (PERRIER, *C. r.* **122**, 196; *Bl.* [3] **15**, 1181). Krystalle. F: 181—183°. Unlöslich in Ligroin und CCl_4, leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in CS_2 und absol. Alkohol. Wird von Wasser heftig zersetzt in Phenol und Aluminiumoxychlorid. — $Al(O\cdot C_6H_5)_3 + AlBr_3$. *Darst.* Man tröpfelt 5 g geschmolzenes Phenol auf 10 g $AlBr_3$ und wäscht das Produkt mit CS_2 (GUSTAVSON, Ж. **16**, 242). Amorph. Unlöslich. Wird durch Wasser heftig zerlegt unter Abscheidung von Phenol. — $TlO\cdot C_6H_5$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (KUHLMANN, *Bl.* [2] **1**, 333; *J.* **1864**, 254). — Cerphenolat. Vgl. darüber Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 214782; *C.* **1909 II**, 1511.

$Ti(O\cdot C_6H_5)_4 + HCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Titantetrachlorid in eine Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenol in wasserfreiem Benzol (SCHUMANN, *B.* **21**, 1079). Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich an feuchter Luft rasch in Phenol, Titansäure und HCl. — $Cl_2Sn(O\cdot C_6H_5)_2 + HCl$. *B.* Zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenol in trocknem Chloroform setzt man 1 Mol.-Gew. $SnCl_4$ und kocht am Rückflußkühler (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2779). Weiße Krystalle. Im Exsiccator beständig; zerfließt an feuchter Luft unter Abgabe von HCl. — $PbO + C_6H_6O$. *B.* Beim Lösen von PbO in heißem Phenol (CALVERT, *Soc.* **18**, 69; *Z.* **1865**, 531).

$Ni(CN)_2 + NH_3 + C_6H_6O + H_2O$. *B.* Aus ammoniakalischer Nickelcyanürlösung und Phenol (K. A. HOFMANN, HÖCHTLEN, *B.* **36**, 1151). Violettstichig weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Hexamethylentetramin-phenol $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_6O$ s. Bd. I, S. 586. — Harnstoff-phenol $CH_4ON_2 + 2C_6H_6O$. *B.* Beim Versetzen einer heißen alkoh. Lösung von Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. Ammoniakwasser (ECKENROTH, *Ar.* **224**, 623). Aus Phenol und Harnstoff (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 138; K., *M.* **28**, 1136). Blättchen. F: 61° (E.). Löst sich leicht, aber unter Spaltung in Wasser, Alkohol und Äther (E.). — Methylamin-phenol $2CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Phenol (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1401). Farblose Nadeln. F: 8,5—9,0°.

Umwandlungsprodukte des Phenols, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Über Verbindungen, welche bei der Darstellung von Aurin aus Phenol und Oxalsäure als Nebenprodukte entstehen, vgl. bei Aurin, Syst. No. 783.

Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N$ (?) („α-Phenoldichroin"). *B.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltiger konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **7**, 247, 1099; vgl.: KRAEMER, *B.* **17**, 1877; BRUNNER, CHUIT, *B.* **21**, 249). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitroso-phenol in Phenol mit konz. Schwefelsäure (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 966). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol; löst sich in Alkalien mit blauer Farbe (L., *B.* **7**, 1099).

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von MÖHLAU (*B.* **49**, 168) und RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 37), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

Funktionelle Derivate des Phenols.

a) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyverbindungen.

Methoxybenzol, Methyl-phenyl-äther, Anisol $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Überleiten von Methylchlorid über trocknes Natriumphenolat, das in einer Röhre auf 190° bis 200° erhitzt wird (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 106). Aus Kaliumphenolat und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100—120° (CAHOURS, *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 226). Aus Phenol durch Erhitzen mit Methylalkohol und Kaliumdisulfat auf 150—160° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 23775; *Frdl.* 1, 43). Beim Durchleiten von Methylalkohol durch ein auf 120—140° erhitztes Gemisch von Phenol und β-Naphthalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Durch Erhitzen von Phenol mit methylschwefelsaurem Kalium und Natronlauge (GRAEBE, *A.* **340**, 208; vgl. CA., *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 227; KOLBE, *J. pr.* [2] **27**, 424). Aus Phenol durch Schütteln mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkalilaugen (ULLMANN, *A.* **327**, 114; vgl.: R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1331; R. MEYER, HARTMANN, *B.* **40**, 1441). Bei der Einw. einer äther. Lösung von Diazomethan auf Phenol (v. PECHMANN, *B.* **28**, 857). Durch Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Natriummethylat im Ölbad bis auf 350° (MOUREU, *Bl.* [3] **19**, 403). Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Anilin mit Chlorwasserstoff und Einleiten der Dämpfe von Methylnitrit bei 40—60° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 312). Durch Einw. von Methylalkohol auf Benzoldiazoniumsalze (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1919; SHOBER, *Am.* **15**, 387; BEESON, *Am.* **18**, 235, 250; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3339). Bei der Destillation von Anissäure, neben Anissäuremethylester (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 154). Bei der Destillation von Anissäure mit Baryt (CA., *A. ch.* [3] **2**, 294; *A.* **41**, 69; vgl. LAURENT, *A.* **44**, 319). Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester im geschlossenen Rohr auf 300° (COLSON, *C. r.* **148**, 644). Bei der Destillation von Salicylsäuremethylester mit wasserfreiem Kalk oder Baryt bezw. bei der trocknen Destillation seines Bariumsalzes (CA., *A. ch.* [3] **10**, 329, 336, 353; *A.* **48**, 65; **52**, 327, 330; vgl. Co.). — *Darst.* Aus Phenol und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge beim Schütteln (ULLMANN, *A.* **327**, 114; GRAEBE, *A.* **340**, 209).

Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. F: —37,8° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158). Kp_{721}: 151,0° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314); Kp_{760}: 153,53° (LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 119); Kp_{760}: 153,9° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **89**, 1250); $Kp_{762,8}$: 155—155,5° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 105); Kp: 154,3° (PINETTE, *A.* **243**, 34); Kp: 155—155,8° (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 82). D_0^0: 1,0110 (PI.); D_4^4: 1,0077; D_{15}^{15}: 0,9988; D_{25}^{25}: 0,9915 (PE., *Soc.* **89**, 1186); D^0: 1,0022 (GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1481); $D_{4\,vac}^{21,5}$: 0,98784 (NA., BE.,); $D_{4\,vac}^{22}$: 0,9902 (EIJKMAN, *R.* **12**, 182); $D^{22,3}$: 0,9903 (GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314); D_4^{155}: 0,8607 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 105). — Ausdehnung: PI. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] **2**, 296; *A.* **41**, 71). Molekulare Siedepunktserhöhung: 46,02 (EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 110; vgl. ORNDORFF, CAMERON, *Am.* **17**, 527, 672). — $n_\alpha^{21,8}$: 1,51020; $n_D^{21,8}$: 1,51503; $n_\gamma^{21,8}$: 1,53832 (NA., BE., *G.* **15**, 84); n_α^{22}: 1,51109; n_β^{22}: 1,52839 (EIJKMAN, *R.* **12**, 182); $n_D^{20,6}$: 1,5173 (GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1342; BALY, EWBANK, *Soc.* **87**. 1351. — Oberflächenspannung: GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1482; RENARD. GUYE, *C.* **1907** I, 1478. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 411, 424. Viscosität: GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314. — Verdampfungswärme: LUGININ, *C. r.* **132**, 89; *A. ch.* [7] **27**, 119. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Anisol bei konstantem Druck: 905,5 Cal., bei konstantem Volum: 904,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **48**, 533, 538; STO., *Ph. Ch.* **10**, 415), für dampfförmiges Anisol bei konstantem Druck: 936,30 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 347). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 317; LUG. Kritische Konstanten: GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314; *C. r.* **134**, 168. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1240. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1001; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 321.

Anisol zerfällt bei 380—400° in Phenol und Äthylen (BAMBERGER, *B.* **19**, 1820). Bei der Zinkstaubdestillation entstehen Phenol, Äthylen, Benzol und Diphenyl (THOMS, *Ar.* **242**, 95). — Anisol wird durch Salzsäure oberhalb 130° in Phenol und Methylchlorid, durch konz. Jodwasserstoffsäure bei 130—140° in Phenol und Methyljodid gespalten (GRAEBE, *A.* **139**, 149, 150). Es wird beim Kochen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure größtenteils entalkyliert (STOERMER, *B.* **41**, 323). Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 120° Phenol und Methylchlorid (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3531; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **3**, 52). Liefert beim 15-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali auf 180—200° Phenol (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1812). — Bei der Einw. von Chlor (vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 440; *A.* **74**, 299) auf Anisol in der Kälte entstehen monochloriertes Anisol, 2.4-Dichloranisol und 2.4.6-Trichlor-anisol; bei 60° in Gegenwart von Jod werden weiter 2.3.4.6-Tetrachlor-anisol (vgl. dazu H. BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4015) und Pentachloranisol gebildet (HUGOUNENQ, *Bl.* [3] **2**, 273; *A. ch.* [6] **20**, 508, 510, 521, 529, 544). Beim Chlorieren in Gegenwart

von Jod, schließlich bei 230° entstehen $COCl_2$, CCl_4, 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol, Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol (Hu., *Bl.* [3] **2**, 603; *A. ch.* [6] **20**, 552). Durch Behandeln mit Chlor bei 60—65° in Gegenwart von $SbCl_3$ erhält man Pentachlorphenol (Hu., *Bl.* [3] **2**, 805; *A. ch.* [6] **20**, 557). Durch Einw. von Chlor bei 100—110° in Gegenwart von $SbCl_5$ wird 1.2.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620) gebildet (Hu., *Bl.* [3] **2**, 805; *A. ch.* [6] **20**, 558). Beim Erwärmen von Anisol mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid entsteht p-Chlor-anisol (HENRY, *B.* **2**, 711; AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 31). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 in der Kälte liefert ebenfalls p-Chlor-anisol (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 226). Anisol gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 in Gegenwart von Wasser (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 49) oder in Essigsäure (BODROUX, *C. r.* **136**, 378) in der Kälte p-Brom-anisol. CAHOURS (*A. ch.* [3] **10**, 355; *A.* **52**, 330) erhielt bei der Einw. von Brom auf Anisol monobromiertes Anisol und 2.4-Dibrom-anisol. Anisol liefert bei gelindem Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. PBr_5 p-Brom-anisol (HEN.; AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4100), mit 2 Mol.-Gew. PBr_5 2.4-Dibrom-anisol (AUT., MÜH.). Bei der Einw. von Jod auf Anisol in alkoh. Lösung in Gegenwart von Quecksilberoxyd entsteht p-Jod-anisol (BRENANS, *Bl.* [3] **25**, 819). — Beim Nitrieren von Anisol mit konz. Salpetersäure unter Kühlung entstehen o- und p-Nitroanisol (BRUNCK, *Z.* **1887**, 205; *J.* **1887**, 619; vgl. CA., *A. ch.* [3] **27**, 440; *A.* **74**, 299). Beim Nitrieren mit Benzoylnitrat in CCl_4 erhält man ausschließlich o-Nitro-anisol (FRANCIS, *B.* **39**, 3801). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure (CA., *A. ch.* [3] **25**, 22; **27**, 441; *A.* **89**, 237; **74**, 299) oder bei der Einw. von Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch in der Kälte (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1330) wird 2.4-Dinitro-anisol gebildet. Bei weiterer Nitrierung entsteht 2.4.6-Trinitro-anisol (CA., *A. ch.* [3] **25**, 26; **27**, 441; *A.* **89**, 239; BUTTLE, HEWITT, *Soc.* **95**, 1759 Anm.). — Anisol gibt bei der Einw. von SO_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Methoxy-benzolsulfonsäure (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3320), Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfoxyd und Tris-[p-methoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 755; KN., KE.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anisol können entstehen o-Anisol-sulfonsäure (in geringer Menge), p-Anisol-sulfonsäure und Anisoldisulfonsäure (SHOBER, *Am.* **18**, 858; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 357; *A.* **52**, 331; ZERVAS, *A.* **103**, 345; KEKULÉ, *Z.* **1867**, 201; MOODY, *Ch. N.* **85**, 247; *B.* **28** Ref., 606). $SeOCl_2$ reagiert mit Anisol in Äther unter Bildung der Verbindungen $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Se$ und $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ (Syst. No. **555a**) (KUNCKELL, *B.* **28**, 609). SeO_2 liefert beim Erwärmen mit Anisol und $AlCl_3$ die Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3SeCl$ (Syst. No. 555a) (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **93**, 1387). Bei der Einw. von $TeCl_4$ auf Anisol entsteht die Verbindung $(C_7H_7O)_2TeCl_2$ (Syst. No. 555) (RUST, *B.* **30**, 2829; vgl. ROHRBAECH, *A.* **315**, 12). — Anisol verbindet sich mit HBr zu einem Oxoniumsalz (ARCHIBALD, MC INTOSH, *Soc.* **85**, 930).

Anisol reagiert mit Benzylchlorid beim Erhitzen mit Zink unter Bildung von p-Benzylanisol (PATERNÒ, *G.* **1**, 589). Auch bei Einw. von $AlCl_3$ auf Benzylchlorid und Anisol entsteht p-Benzyl-anisol (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **48**, 429); Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von der Konzentration des $AlCl_3$: GO., LA. — Anisol gibt beim Stehen mit Methylal in einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Eisessig Bis-[p-methoxy-phenyl]-methan (TER MEER, *B.* **7**, 1200). Durch Einw. von Anhydroformaldehydanilin auf Anisol in konz. Schwefelsäure entstehen [p-Methoxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) und etwas Bis-[p-methoxy-phenyl]-methan (FRITSCH, *A.* **315**, 140). Bei der Kondensation von Dichloracetal mit Anisol in Eisessig-Schwefelsäure wird $\beta.\beta$-Dichlor-$\alpha.\alpha$-bis-[p-methoxy-phenyl]-äthan gebildet (WIECHELL, *A.* **279**, 337); Chloralhydrat liefert unter den gleichen Bedingungen $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-$\alpha.\alpha$-bis-[p-methoxy-phenyl]-äthan (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 68). Anisol gibt bei der Einw. von Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid o- und p-Methoxy-benzaldoxim, Anissäurenitril, etwas Anisaldehyd und sehr kleine Mengen einer Verbindung $C_{15}H_{16}O_3$ (?), deren Hydrochlorid kirschrote, sich mit Wasser zersetzende Kryställchen bildet (SCHOLL, HILGERS, *B.* **38**, 648). — Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Anisol und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit siedender verd. Salzsäure entsteht Anisaldehyd (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 347; BAYER & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 461). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen p-Methoxy-acetophenon und $\alpha.\alpha$-Bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen (GA., *B.* **22**, 1132; GA., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1201; vgl. CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 742). Ähnlich wie Acetylchlorid reagiert Propionylchlorid (GA., *B.* **22**, 1130; GA., E., M.; vgl. KLAGES, *B.* **35**, 2262). Bei der Umsetzung von Chloracetylchlorid mit Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ wurden erhalten ω-Chlor-p-methoxy-acetophenon (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1715), ω-Chlor-p-oxy-acetophenon (KU., JO., *B.* **31**, 170), ω-Chlor-o-methoxy-acetophenon (in geringem Betrage) (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2118) und x.x-Bis-[chloracetyl]-anisol (KU., JO., *B.* **30**, 1715). Mit Dichloracetylchlorid und $AlCl_3$ wurde $\omega.\omega$-Dichlor-p-methoxy-acetophenon erhalten (KU., JO., *B.* **31**, 171), mit Bromacetylchlorid und $AlCl_3$ ω-Brom-p-methoxy-acetophenon und x.x-Bis-[bromacetyl]-anisol (KU., SCHEVEN, *B.* **31**, 173). Bei der Kondensation von Anisol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man p-Methoxy-benzophenon (GA., *B.* **22**, 1130; GA., E., M.), mit p-Nitro-benzoylchlorid

4'-Nitro-4-methoxy-henzophenon und etwas 4'-Nitro-4-oxy-henzophenon (AUWERS, *B.* **36**, 3898). Analog dem Benzoylchlorid verhalten sich z. B. auch: Zimtsäurechlorid (STOCKHAUSEN, GA., *B.* **25**, 3536), Phenylpropiolsäurechlorid (ST., GA.), Anissäurechlorid (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B.* **36**, 654), Veratrumsäurechlorid (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4026), das Chlorid der Fluorenon-carbonsäure-(4) (PICK, *M.* **25**, 985) und Cumarilsäurechlorid (ZWAYER, v. KOS., *B.* **41**, 1338). Die Kondensation von Anisol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ führt zu o-[p-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure und Phenolphthaleindimethyläther (NOURRISSON, *B.* **19**, 2104; *Bl.* [2] **46**, 204; GRANDE, *G.* **26** I, 223; H. MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 486). Mit $COCl_2$ und $AlCl_3$ liefert Anisol 4.4'-Dimethoxy-benzophenon (AUWERS, *A.* **356**, 127), mit $CSCl_2$ und $AlCl_3$ 4.4'-Dimethoxy-thiohenzophenon (GA., *B.* **26**, 2869). Bei der Einw. von Cyansäure und HCl (GA., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1197) oder von Carbamidsäurechlorid (GA., *A.* **244**, 62) auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ wird Anissäureamid gehildet. Bei der Reaktion zwischen Anisol und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Anissäureanilid; danehen findet in geringem Maße auch Kondensation in der o-Stellung statt (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* **18**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 312). Phenylsenföl liefert mit Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ [p-Methoxy-thiobenzoesäure]-anilid (TUST, GA., *B.* **25**, 3528); andere Senföle reagieren analog (TUST, GA.). Bei der Behandlung von Anisol mit Bromcyan und $AlCl_3$ entstehen p-Brom-anisol und Anissäurenitril (SCHOLL, NÖRR, *B.* **38**, 1056). — Über physiologisches Verhalten von Anisol vgl. KOSSEL, *H.* **4**, 296.

Verbindung $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + AlCl_3$. *B.* Aus $AlCl_3$ und Anisol in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 250; WALKER, SPENCER, *Soc.* **85**, 1107). Blaßrote Krystalle. Leicht löslich in CS_2 (W., SP.).

Verhindung $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + AlBr_3$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Anisol in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 249). Hellgelhe Prismen. Sehr leicht löslich in CS_2, Benzol und Anisol.

Äthoxybenzol, Äthyl-phenyl-äther, Phenetol $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen vom Kaliumphenolat mit Äthylchlorid und Natriumjodid in Alkohol im Druckrohr auf 100° (WOHL, *B.* **36**, 1953). Aus Kaliumphenolat und Äthyljodid im geschlossenen Rohr hei 100—120° (CAHOURS, *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 226). Beim Durchleiten von Äthylalkohol durch ein auf 120—140° erhitztes Gemisch von Phenol und β-Naphthalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Durch Erhitzen von Alkaliphenolat mit äthylschwefelsaurem Alkali (CA., *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 227). Aus Natriumphenolat und Chlorsulfonsäureäthylester in absol. Äther unter Eiskühlung (WILLCOX, *Am.* **32**, 475). Beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumäthylat im Ölbad bis auf 350° (MOUREU, *Bl.* [3] **19**, 403). Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Anilin mit HCl und Einleiten der Dämpfe von Äthylnitrit bei 40—60° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 312). Durch Einw. von Alkohol auf Benzoldiazoniumsalze (HALLER, *B.* **17**, 1888; A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1919; REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 388, 391; BEESON, *Am.* **16**, 241; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3340). Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes des Salicylsäureäthylesters (BALY, *A.* **70**, 271; CA., *A. ch.* [3] **27**, 464; *A.* **74**, 314). — *Darst.* Durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Calcium (oder Natrium) und Phenolnatrium im Autoklaven auf 150°: KOLBE, *J. pr.* [2] **27**, 424).

Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. F: —33,5° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). $Kp_{9,12}$: 60°. $Kp_{31,14}$: 77,5°; $Kp_{61,42}$: 92,5°; Kp_{760}: 172° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 87); $Kp_{565,5}$: 160°; $Kp_{667,5}$: 166°; Kp_{745}: 170° (LUTHER, WEIGERT, *Ph. Ch.* **51**, 305); $Kp_{731,6}$: 168,5° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314); Kp_{760}: 170,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **89**, 1250); $Kp_{762,4}$: 171,5—172,5° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 105); Kp: 170,3° (PINETTE, *A.* **243**, 35). D_0^0: 0,9822 (PI.); D_4^4: 0,9792; D_{15}^{15}: 0,9702; D_{25}^{25}: 0,9629 (PERKIN, *Soc.* **66**, 1186); $D^{19,2}$: 0,9672 (GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1481); $D^{23,4}$: 0,9634 (GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314). $D_4^{171,5}$: 0,8197 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 105); Ausdehnung: PI. — Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 464; *A.* **74**, 314). Molekulare Siedepunktserhöhung: 50 (LU., WE.; vgl. ORNDORFF, CAMERON, *Am.* **17**, 528, 673). — $n_\alpha^{15,7}$: 1,50578; $n_\beta^{15,7}$: 1,52206; $n_\alpha^{22,2}$: 1,50166; $n_\beta^{22,2}$: 1,51785; $n_\alpha^{77,6}$: 1,47349; $n_\beta^{77,6}$: 1,48856 (EIJKMAN, *R.* **12**, 182; **14**, 188); n_D^{21}: 1,5076 (GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1342; BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1351. — Oberflächenspannung: GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1481; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 411, 424. Viscosität: GUYE, MA., *C.* **1902** I, 1314. — Verdampfungswärme: LU., WE., *Ph. Ch.* **51**, 305 Anm. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1057,225 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 23; STO., *Ph. Ch.* **6**, 343). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 318. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314; *C. r.* **134**, 168. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **66**, 1240. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 322).

Phenetol zerfällt hei 380—400° in Phenol und Äthylen (BAMBERGER, *B.* **19**, 1820). Wird durch Kalilauge auch beim Kochen nicht gespalten (CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 464; *A.* **74**, 314).

Bei 15-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali auf 180—200° entsteht Phenol (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1812). Phenetol wird durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 120° verseift (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3531; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **3**, 52). — Gibt beim gelinden Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 p-Chlor-phenetol (HENRY, *B.* **2**, 711; AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 33; AUT., MÜHLINGHAUS, *B.* **36**, 4101). Auch bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure (HALLOCK, *Am.* **2**, 258; *B.* **14**, 37) oder von SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 226) erhält man p-Chlor-phenetol. Phenetol reagiert mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 bei Gegenwart von Wasser (MICHAELIS, *B.* **27**, 258) oder in Essigsäure (BODROUX, *C. r.* **136**, 378) in der Kälte unter Bildung von p-Brom-phenetol. Mit 1 Mol.-Gew. PBr_5 auf dem Wasserbade entsteht ebenfalls p-Brom-phenetol (AUT., MÜ.). — Bei der Einw. von rauchender bezw. höchst konzentrierter Salpetersäure auf Phenetol wurden erhalten: p-Nitro-phenetol und anscheinend o-Nitro-phenetol (HALLOCK, *Am.* **1**, 271), sowie 2.4-Dinitro-phenetol (CA., *A. ch.* [3] **27**, 465; *A.* **74**, 315; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 214). Die Nitrierung von Phenetol mit Benzoylnitrat in CCl_4 liefert ausschließlich o-Nitro-phenetol (FRANCIS, *B.* **39**, 3801). — Phenetol reagiert mit SO_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Bis-[p-äthoxy-phenyl]-sulfoxyd und Tris-[p-äthoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid (KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3322; SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **63**, 756; vgl. SM., LE RO., *Soc.* **86**, 697). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenetol entstehen p-Phenetol-sulfonsäure und geringe Mengen m-Phenetol-sulfonsäure (SCHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 69; vgl. OPL, LIPPMANN, *C. r.* **68**, 1332; *J.* **1666**, 443; LAGAI, *B.* **25**, 1837; MOODY, *Chem. N.* **65**, 247; *B.* **26** Ref., 607; **27** Ref., 591). Phenetol reagiert mit $SeOCl_2$ in Äther unter Bildung der Verbindungen $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2Se$ und $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ (Syst. No. 555a) (KUNCKELL, *B.* **28**, 611). Beim Erwärmen von Phenetol mit SeO_2 und $AlCl_3$ entsteht die Verbindung $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3SeCl$ (Syst. No. 555a) (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **93**, 1386). Phenetol und $TeCl_4$ reagieren unter Bildung der Verbindung $(C_8H_9O)_2TeCl_2$ (Syst. No. 555) (RUST, *B.* **30**, 2831; vgl. ROHRBAECH, *A.* **315**, 12).

Bei der Kondensation von Dichloracetal mit Phenetol in Eisessig-Schwefelsäure wird $\beta.\beta$-Dichlor-$\alpha.\alpha$-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan gebildet (WIECHELL, *A.* **276**, 341); Chloralhydrat gibt unter den gleichen Bedingungen $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-$\alpha.\alpha$-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 77). Bei der Einw. von Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid entstehen p-Äthoxy-benzonitril, p-Äthoxy-benzaldoxim, etwas p-Äthoxy-benzaldehyd und kleine Mengen der Verbindung $C_{17}H_{20}O_3$ (s. u.) (SCHOLL, KREMPER, *B.* **36**, 650). — Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Phenetol und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit siedender verd. Salzsäure erhält man p-Äthoxy-benzaldehyd (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 347). Phenetol gibt mit Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Äthoxy-acetophenon und $\alpha.\alpha$-Bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthylen (GA., *B.* **22**, 1132; GA., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1205). Ähnlich wie Acetylchlorid reagiert Propionylchlorid (GA., *B.* **22**, 1130; GA., E., M.; vgl. KLAGES, *B.* **35**, 2264). Bei der Einw. von Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ wurde x.x-Bis-[chloracetyl]-phenetol (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1716), mit Dichloracetylchlorid und $AlCl_3$ wurde $\omega.\omega$-Dichlor-p-äthoxy-acetophenon (KU., JO., *B.* **31**, 172), mit Bromacetylchlorid und $AlCl_3$ wurden ω-Brom-p-äthoxy-acetophenon und x.x-Bis-[bromacetyl]-phenetol (KU., SCHEVEN, *B.* **31**, 173, 174) erhalten. Benzoylchlorid liefert mit Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Äthoxy-benzophenon (GA., *B.* **22**, 1130; GA., E., M.). Bei der Kondensation von Phenetol mit p-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ können entstehen 4'-Nitro-4-äthoxy-benzophenon, 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon und 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon (AUWERS, *B.* **36**, 3896). Mit Zimtsäurechlorid und $AlCl_3$ liefert Phenetol [p-Äthoxy-phenyl]-styryl-keton (STOCKHAUSEN, GA., *B.* **25**, 3535). Aus Phenetol erhielten HALLER, GUYOT (*C. r.* **120**, 297) mit Phthalylchlorid und $AlCl_3$ Phenolphthaleindiäthyläther, GRANDE (*G.* **20**, 124; vgl. GR., *G.* **26** I, 222) mit Phthalsäureanhydrid o-[p-Äthoxy-benzoyl]-benzoesäure. Phenetol liefert mit $CSCl_2$ und $AlCl_3$ 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon (GA., *B.* **26**, 2871). Bei der Einw. von Cyansäure und HCl (GA., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1197) oder von Carbamidsäurechlorid (GA., *A.* **244**, 63) auf Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht p-Äthoxy-benzoesäure-amid. Läßt man auf Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ Phenylisocyanat einwirken, so erhält man p-Äthoxy-benzoesäure-anilid; daneben findet in geringem Maße Kondensation in der o-Stellung statt (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* **16**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 313). Mit Phenylsenföl und $AlCl_3$ liefert Phenetol p-Äthoxy-thiobenzoesäure-anilid; analog wie Phenylsenföl reagieren andere Senföle (TUST, GA., *B.* **25**, 3529).

Phenetol wird im tierischen Organismus zu Hydrochinonmonoäthyläther oxydiert, dessen Kuppelungsprodukte mit Glykuronsäure [Chinäthonsäure = Hydrochinon-äthyl-äther-glykuronsäure (Syst. No. 555)] und mit Schwefelsäure dann im Harn auftreten (KOSSEL, *H.* **4**, 296; LEHMANN, *H.* **13**, 181, 182, 185, 186).

Verbindung $C_{17}H_{20}O_3$ (2.2'- oder 2.4'-Diäthoxy-benzhydrol ?). *B.* Entsteht neben p-Äthoxy-benzaldoxim, p-Äthoxy-benzaldehyd und p-Äthoxy-benzonitril in sehr kleiner Menge durch Einw. von Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid auf Phenetol (SCHOLL, KREMPER, *B.* **36**, 653). — $C_{17}H_{20}O_3 + HCl$. Rote Krystallbüschel (aus Salzsäure). F: 103°.

Wird von Wasser zersetzt. Löslich mit gelber Farbe (unter Zers.) in Alkohol, Chloroform, Benzol; unlöslich in Äther, Ligroin.

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther $C_8H_9OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Kalium- oder Natrium-phenolat und Äthylenchlorobromid (HENRY, *C. r.* **96**, 1233; BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 165). — Krystalle. F: 25° (HE.). 28° (B., HA., P.). Kp_{754}: 221° (HE.); Kp: 220° (B., HA., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (HE.), Benzol und Ligroin (B., HA., P.); unlöslich in Wasser (HE.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr entsteht Äthylenglykol-äthyl-phenyl-äther (HE.).

[β-Brom-äthyl]-phenyl-äther $C_8H_9OBr = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* und *Darst.* Aus äquimolekularen Mengen Äthylenbromid und Natriumphenolat in Alkohol beim 3—4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 242; vgl. CHR. SCHMIDT, *B.* **22**, 3255; BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 165; GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 810; GATTERMANN, *A.* **357**, 350; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2790); die Trennung von gleichzeitig gebildetem Äthylenglykol-diphenyläther erfolgt durch Wasserdampfdestillation (W.) oder durch Destillation im Vakuum (B., HAW., P.). — Charakteristisch riechende Krystalle. F: 35° (B., HAW., P.), 39° (W.). Kp: 240—250° (Zers.) (W.); Kp_{40}: 144° (B., HAW., P.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). — Bei der Einw. von Ammoniak auf [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther entstehen β-Phenoxy-äthylamin und Bis-[β-phenoxy-äthyl]-amin (GAB., ESCH.; MARCKWALD, CHAIN, *B.* **34**, 1158; vgl. W.). [β-Brom-äthyl]-phenyläther reagiert mit Magnesium in Äther fast ausschließlich unter Bildung von Äthylen und $C_6H_5\cdot O\cdot MgBr$; außerdem entsteht in geringer Menge Tetramethylenglykol-diphenyläther (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1048). Verhält sich analog gegenüber Natrium und anderen Metallen in Äther (HAMONET, *C. r.* **136**, 97; *Bl.* [3] **33**, 515). Bei der Einw. von $C_5H_{11}\cdot MgBr$ erhält man Phenol und Amylalkohol, bei der Einw. von $C_6H_5\cdot MgBr$ zu 83% Phenyl-[β-phenyl-äthyl]-äther, bei der Einw. von $C_6H_5\cdot CH_2\cdot MgCl$ neben Phenol und Benzylalkohol in geringer Menge Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-äther (GR.).

Propyl-phenyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Kaliumphenolat und Propyljodid bei 100—110° (CAHOURS, *Bl.* [2] **21**, 78). Durch Einw. von Propylalkohol auf Benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 190—191° (C.), 190,5° (PINETTE, *A.* **243**, 35). Kp_{760}: 189,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1250). D_0^0: 0,9639 (PI.); D_4^4: 0,9617; D_{15}^{15}: 0,9530; D_{25}^{25}: 0,9459 (PE., *Soc.* **69**, 1186); D^{20}: 0,968 (C.). Ausdehnung: PI. Molekulare Verbrennungswärme: 1213,425 Cal. (bei konstantem Druck) (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 24; ST., *Ph. Ch.* **6**, 344). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 318. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1240.

[γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 3—4-stündigem Kochen von 47 g Phenol mit einer Lösung von 11,5 g Natrium in 250 ccm absol. Alkohol und 80 g 3-Chlor-1-brom-propan (GABRIEL, *B.* **25**, 416; vgl. auch GÜNTHER, *B.* **31**, 2136). — F: 11,8—12° (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). Kp_{745}: 238—240° (GA.). D^{21}: 1,1167 (GRANGER, *B.* **26**, 1198). — Reagiert in äther. Lösung mit Natrium unter Bildung von Natriumphenolat, Propylen, Trimethylen und wenig Hexamethylenglykol-diphenyläther (HAMONET, *C. r.* **136**, 97; *Bl.* [3] **33**, 535; vgl. FUNK, *B.* **26**, 2570 Anm.

[β.γ-Dichlor-propyl]-phenyl-äther $C_9H_{10}OCl_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Man läßt unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 20 g Phenylglycidäther (Syst. No. 2380) in 50 g Chloroform zu 40 g PCl_5 tropfen und erwärmt dann einige Zeit (BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 841). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 139—140°.

[γ-Brom-propyl]-phenyl-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumphenolat mit Trimethylenbromid in Alkohol (LOHMANN, *B.* **24**, 2632; v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4120). Aus N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin und Bromcyan, zuletzt auf dem Wasserbade, neben N-Cyan-piperidin und [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $CH_2Br\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (S. 173) (v. BR., *B.* **42**, 2041). — Öl. Kp_{15}: 138° (v. BR., BE.); Kp_{200}: 211—212°; D_{18}^{18}: 1,365 (SSOLONINA, Ж. **26**, 1, 2; *B.* **26**, 2987). — Bei der Einw. von Natrium auf [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Äther entstehen neben wenig Hexamethylenglykol-diphenyläther (Ss.) hauptsächlich Natriumphenolat, Propylen und Trimethylen (HAMONET, *C. r.* **136**, 97; *Bl.* [3] **33**, 535). Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure wird Trimethylenbromid gebildet (v. BR.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Bis-[γ-phenoxy-propyl]-amin und etwas [γ-Phenoxy-propyl]-amin (LO.). [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat Trimethylenglykol-methyl-phenyl-äther (LO.), mit alkoh. Natriumphenolat Trimethylenglykol-diphenyläther (v. BR.). Erhitzt man [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit wäßr.-alkoh. Kaliumcyanid, so entsteht γ-Phenoxy-butyronitril (LO.). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht [γ-Phenoxy-propyl]-anilin (LO.).

[γ-Jod-propyl]-phenyl-äther $C_9H_{11}OI = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther oder von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit der berechneten Menge Natriumjodid (HAMONET, *C. r.* **136**, 97; *Bl.* [3] **33**, 536; vgl. v. BRAUN, *B.* **42**, 2040). — Nahezu farblose Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. F: 12°; Kp_{16}: 155—156°; D^{18}: 1,585 (H.). — Liefert bei der Einw. von Natrium in kaltem Äther 40—60% Hexamethylenglykol-diphenyläther (H.; v. B., *B.* **42**, 4542).

Isopropyl-phenyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natriumphenolat und Isopropyljodid in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler oder im geschlossenen Rohr auf 110—120° (SILVA, *Bl.* [2] **13**, 27; *J.* **1870**, 547). Durch Einw. von Isopropylalkohol auf Benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{752}: 176° (S.); Kp_{760}: 177,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1187, 1250). D^0: 0,958; $D^{13,5}$: 0,947 (S.); D_4^4: 0,9558; D_{15}^{15}: 0,9464; D_{25}^{25}: 0,9389 (P., *Soc.* **69**, 1187). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1240.

n-Butyl-phenyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit festem Kaliumhydroxyd und Butyljodid (PINETTE, *A.* **243**, 32, 36). — Kp: 210,3°. D_0^0: 0,9500. Ausdehnung: P.

[δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Behandlung von δ-Phenoxy-butylamin mit $NaNO_2$ in oxalsaurer Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit PCl_3 (ALBERT, *B.* **42**, 548). Neben Benzonitril durch Erwärmen von N-[δ-Phenoxy-butyl]-benzamid (Syst. No. 915) mit PCl_5 und Destillation des entstandenen Imidchlorids (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4360; A.). — Stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 147° (v. BR., BE.). — Wird von konz. Salzsäure bei mindestens 130° in Tetramethylendichlorid übergeführt (v. BR., BE.). Gibt mit Natriumphenolat Tetramethylenglykol-diphenyläther (v. BR., BE.).

[δ-Jod-butyl]-phenyl-äther $C_{10}H_{13}OI = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus [δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther und Natriumjodid in Alkohol (v. BR., BE., *B.* **39**, 4361). — Weiße Blättchen. F: 43—44°; Kp_{18}: 155—160°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. BR., BE.). — Liefert bei der Einw. von Natrium in Äther Oktamethylenglykol-diphenyläther und ein Gemisch der Äther $C_6H_5\cdot O\cdot C_4H_9$ und $C_6H_5\cdot O\cdot C_4H_7$ (v. BR., *B.* **42**, 4542, 4544).

Isobutyl-phenyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenol, Isobutylbromid (RIESS, *B.* **3**, 780) oder Isobutyljodid (BAMBERGER, *B.* **19**, 1820) und alkoh. Kalilauge. — Farblose Flüssigkeit. Kp: 198° (R.); Kp_{760}: 199,9° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1250). D^{16}: 0,9388 (R.); D_{15}^{15}: 0,9331; D_{25}^{25}: 0,9262 (P., *Soc.* **69**, 1187). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1240. — Zerfällt bei 380—400° in Phenol und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (B.). Wird durch Erhitzen mit $AlCl_3$ zu Phenol verseift; daneben findet Bildung von p-tert.-Butyl-phenol statt (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3532; vgl. SEŃKOWSKI, *B.* **24**, 2974).

[ε-Chlor-amyl]-phenyl-äther $C_{11}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von N-[ε-Phenoxy-amyl]-benzamid mit PCl_5 und Destillieren des entstandenen Imidchlorids, neben Benzonitril (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 962). Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat mit 1—1½ Mol.-Gew. 1.5-Dichlor-pentan in Alkohol bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (v. B., ST.). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 283—285° (geringe Zers.); Kp_{15}: 155°; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (v. B., ST.).

[ε-Brom-amyl]-phenyl-äther $C_{11}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 1½ Mol.-Gew. 1.5-Dibrom-pentan mit 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat in Alkohol (v. B., ST., *B.* **38**, 963). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 162—163°.

[ε-Jod-amyl]-phenyl-äther $C_{11}H_{15}OI = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2I$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen einer alkoh. Lösung des [ε-Chlor-amyl]-phenyl-äthers mit Natriumjodid (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 963). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 172—179°. Färbt sich beim Stehen rötlich (v. BR., ST.). — Gibt bei der Einw. von Natrium in Äther Dekamethylenglykol-diphenyläther und ein Gemisch von n-Amyl-phenyl-äther und ε-Phenoxy-α-amylen (v. BR., *B.* **42**, 4547).

Phenyläther des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Amyl-phenyl-äther** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und akt. Amyljodid (Bd. I, S. 138) beim Erhitzen im Ölbade auf 145° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 137). — Siedet bei 212—227°. D^{17}: 0,9331. n_D^{17}: 1,4985. $[\alpha]_D^{17}$: +4,01°.

Isoamyl-phenyl-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Kaliumphenolat und Isoamyljodid im geschlossenen Rohr bei 100—120° (CAHOURS, *C. r.* **32**, 61; *A.* **78**, 227). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Isoamylalkohol auf Benzoldiazoniumsalze (ORNDORFF, HOPKINS, *Am.* **15**, 519, 521; HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062). — Farbloses aromatisch riechendes Öl. Kp: 224—225° (C.); Kp: 215—220° (O., Ho.). $D_4^{23,1}$: 0,9198 (EIJKMAN, *R.* **12**, 182). $n_\alpha^{23,1}$: 1,48769; $n_\beta^{23,1}$: 1,50170 (E.).

[ζ-Chlor-hexyl]-phenyl-äther $C_{12}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben Benzonitril bei der Destillation von N-[ζ-Phenoxy-hexyl]-benzamid mit PCl_5 (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4112). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{11}: 164—165°.

[ζ-Jod-hexyl]-phenyl-äther $C_{12}H_{17}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2I$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von [ζ-Chlor-hexyl]-phenyl-äther mit Natriumjodid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4113). — Krystalle. F: 25°; Kp_{11}: 183—184° (v. BR., M.). — Liefert bei der Einw. von Natrium in Äther in guter Ausbeute Dodekamethylenglykol-diphenyläther und ein Gemisch der Äther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{13}$ und $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$ (v. BR., *B.* **42**, 4542, 4552). Gibt mit Natriumphenolat Hexamethylenglykol-diphenyläther (v. BR., M.).

n-Heptyl-phenyl-äther $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp: 266,8°; D_0^0: 0,9319 (PINETTE, *A.* **243**, 36). Ausdehnung: P.

n-Octyl-phenyl-äther $C_{14}H_{22}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Farbloses Öl; erstarrt in Eis-Kochsalzmischung; F: 8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1187). Kp: 282,8° (PINETTE, *A.* **243**, 36); Kp_{760}: 285,2° (korr.) (PE., *Soc.* **69**, 1250). D_0^0: 0,9221 (PI.); D_4^4: 0,9217; D_{15}^{15}: 0,9139; D_{25}^{25}: 0,9081 (PE., *Soc.* **69**, 1187). Ausdehnung: PI. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1240.

Cetyl-phenyl-äther $C_{22}H_{38}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 41,8°; Kp_1: 200°; $D_4^{83,4}$: 0,8434; $n_\alpha^{83,4}$: 1,45564; $n_\beta^{83,4}$: 1,46602 (EIJKMAN, *R.* **12**, 182).

Trichlorvinyl-phenyl-äther, α.β.β-Trichlor-α-phenoxy-äthylen $C_8H_5OCl_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CCl:CCl_2$ s. S. 150.

[β-Brom-vinyl]-phenyl-äther, β-Brom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_7OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CH:CHBr$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Kaliumphenolat mit Acetylendibromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (SSABANEJEW, *A.* **216**, 277; SLIMMER, *B.* **36**, 293). — Dickflüssiges Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch (SS.; SL.). Kp_{15}: 115—116°; D_4^{15}: 1,466 (SL.). — Addiert sehr leicht Brom unter Bildung von [α.β.β-Tribrom-äthyl]-phenyl-äther (SL.). Beim Behandeln mit alkoh. Kali oder bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd unter vermindertem Druck entsteht Phenoxyacetylen (SL.).

[α.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther, α.β-Dibrom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CBr:CHBr$ s. S. 150.

[β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther, β.β-Dibrom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH:CBr_2$. *B.* Durch allmähliches vorsichtiges Erwärmen von Kaliumphenolat (SSABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* **216**, 282; SLIMMER, *B.* **36**, 290) oder Natriumphenolat (NEF, *A.* **298**, 360 Anm.; LAWRIE, *Am.* **36**, 506) mit Tribromäthylen und absol. Alkohol auf 100°. Durch Einw. von alkoh. Natriumphenolat auf β.β-Dibrom-α-jod-äthylen, zuerst bei 0° und dann bei 95° (LAWRIE, *Am.* **36**, 507). — Krystalle. Besitzt einen süßlichen Geruch (L.). F: 37—38° (SS., D.; SL.), 38—39° (L.). Destilliert zwischen 240° und 250° unter geringer Zersetzung (SS., D.). Kp_{25}: 142° (L.), 143° (NEF; SL.). D^{25}: 1,799 (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, CS_2 und Chloroform (SS., D.). — Reagiert leicht mit Brom in Äther unter Bildung von [α.β.β.β-Tetrabrom-äthyl]-phenyl-äther (SS., D.). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei —10° Dibromessigsäure (L.). Bei der Einw. von Natrium auf die äther. Lösung von [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther entstehen kleine Mengen Phenoxyacetylen (SL.). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° wird Bromwasserstoff abgespalten und Phenol und Bromessigsäure gebildet; mit Alkohol entsteht unter gleichen Bedingungen Bromessigsäureäthylester (L.). [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther liefert mit alkoh. Kali beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110° Bromessigsäureäthylester (SL.). Beim Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Bromessigsäure-phenylester (L.).

Tribromvinyl-phenyl-äther, α.β.β-Tribrom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_5OBr_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CBr:CBr_2$ s. S. 150.

Isopropenyl-phenyl-äther, β-Phenoxy-α-propylen $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenoxy-crotonsäure (AUTENRIETH, *A.* **254**, 242; RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1190). — Farbloses Öl von phenylsenfölähnlichem Geruch. Kp: 160° bis 162° (A.), 170° (R., W.).

Allyl-phenyl-äther, γ-Phenoxy-α-propylen $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Natriumphenolat und Allylbromid (HENRY, *B.* **5**, 455). Beim Erhitzen von Phenol und Allyljodid mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* **69**, 1225). Entsteht in sehr geringer Menge neben viel Trimethylenglykol-diphenyläther beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-propan und Natriumphenolat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 828; *C.* **1899** I, 248). — Farbloses Öl von lauchartigem Geruch.

Flüchtig mit Wasserdämpfen (Ss.). Kp: 192—195° (H.); Kp_{760}: 191,7° (korr.) (P., *Soc.* **69**, 1250). D_{15}^{15}: 0,9856, D_{25}^{25}: 0,9777, D_{50}^{50}: 0,9638, D_{100}^{100}: 0,9446 (P., *Soc.* **69**, 1226). Unlöslich in Wasser (H.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1247. — Vereinigt sich leicht mit Brom (Ss.).

[β-Brom-allyl]-phenyl-äther, β-Brom-γ-phenoxy-α-propylen $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus Kaliumphenolat und 2.3-Dibrom-propen-(1) (HENRY, *C. r.* **96**, 1235). — Flüssig. Kp: 240° (Zers.). D^{11}: 1,4028. — Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht Propargyl-phenyl-äther.

ε-Phenoxy-β-amylen (?) $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). *B.* Neben α.δ-Diphenoxy-pentan beim Erhitzen von Natriumphenolat mit 1.4-Dibrom-pentan in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 830; *C.* **1899** I, 248). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Kp: 226—227°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Vereinigt sich leicht mit Brom.

ε-Phenoxy-β-hexylen (?) $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). *B.* Neben α.α'-Dimethyl-tetramethylenglykol-diphenyläther beim Erhitzen von Natriumphenolat und 2.5-Dibrom-hexan in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 835; *C.* **1899** I, 248). — Farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Kp: 235—237°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Vereinigt sich schnell mit Brom.

ζ-Phenoxy-β-hexylen $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Reaktionsprodukt von 1.6-Diamino-hexan und NOCl beim Erhitzen mit Natriumphenolat, neben α.ε- und α.ζ-Diphenoxy-hexan (SSOLONINA, Ж. **30**, 617; *C.* **1899** I, 25). Aus Natriumphenolat und 1.5-Dibrom-hexan in absol. Alkohol beim Erhitzen auf dem Wasserbade, neben α.ε-Diphenoxy-hexan (Ss., Ж. **30**, 612, 831; *C.* **1899** I, 248). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges farbloses Öl. Kp: 243—246°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Vereinigt sich leicht mit Brom.

Cyclohexyl-phenyl-äther $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyclohexylbromid durch Einleiten von Bromwasserstoff in rohes phenolhaltiges Cyclohexanol (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Krystalle (aus Benzol). F: 121° Unlöslich in Wasser und Alkalien.

ϑ-Phenoxy-β-octylen (?) $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). *B.* Neben α.η- (?) und α.ϑ-Diphenoxy-octan beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1.8-Diamino-octan und NOCl mit Natriumphenolat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 621; *C.* **1899** I, 26). — Schwach gelbliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Kp: 282—286°. — Vereinigt sich leicht mit Brom.

ι-Phenoxy-β-nonylen (?) $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). *B.* Neben Enneamethylenglykol-diphenyläther beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1.9-Diamino-nonan und NOCl mit Natriumphenolat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 625; *C.* **1899** I, 26). — Gelbliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Kp: 294—296°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Addiert leicht Brom.

Acetylenyl-phenyl-äther, Phenoxy-acetylen $C_8H_6O = C_6H_5 \cdot O \cdot C:CH$. *B.* Natrium-Phenoxyacetylen entsteht bei der Einw. von Natrium auf [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther oder Tribromvinyl-phenyl-äther in Äther (SLIMMER, *B.* **36**, 291, 293). — *Darst.* Durch Destillieren einer Mischung von 20 g [β-Brom-vinyl]-phenyl-äther mit 40—50 g gepulvertem Kaliumhydroxyd unter stark vermindertem Druck (S., *B.* **36**, 294). — Dünnflüssiges, eigentümlich riechendes Öl. Kp_{15}: 60°; Kp_{35}: 75°. Zersetzt sich leicht. Bildet sehr unbeständige explosive Salze. — Natriumsalz. Flockig, sehr hygroskopisch. Wird von Wasser unter Bildung von Phenoxyacetylen heftig zersetzt. Fängt, falls nicht völlig ätherfrei, leicht Feuer. — CuC_8H_5O. Gelb. Färbt sich bald braun. — AgC_8H_5O. Weiße, sich rasch bräunende Gallerte.

Propargyl-phenyl-äther $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C:CH$. *B.* Beim Behandeln von β-Bromallyl-phenyl-äther mit alkoh. Kalilauge (HENRY, *C. r.* **96**, 1235). — Farblose Flüssigkeit. Bräunt sich beim Aufbewahren. Siedet nicht unzersetzt bei 210°. D^6: 1,240. Unlöslich in Wasser.

α-Camphyl-phenyl-äther $C_{16}H_{22}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC - CH_2 \\ (CH_3)_2C - C(CH_3) \end{matrix} \!\!> CH$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Camphylchlorid (Bd. V, S. 91) in absol. Alkohol beim Erhitzen auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 446; *C.* **1898** II, 888). — Charakteristisch riechende, schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp_{20-25}: 178—180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phenoxybenzol, Diphenyläther, Phenyläther $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 187, 189). Bei der Destillation von Natriumphenolat mit Natriummetaphosphat (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1124). Beim Erhitzen von Aluminiumphenolat über den Schmelzpunkt (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 5; COOK, *Am. Soc.* **28**, 615). Aus Kaliumphenolat und Brombenzol in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer bei 210—230° (ULLMANN, SPONAGEL, *B.* **38**, 2211; *A.* **350**, 85). — Beim Erwärmen von Benzoldiazoniumsulfat mit Phenol (HOFFMEISTER, *J. pr.* [2] **1**, 143; *B.* **3**, 747; *A.* **159**, 194). Man schüttelt Benzoldiazoniumchloridlösung mit Phenol aus und zersetzt die erhaltene Phenollösung durch Erwärmen (HIRSCH, *B.* **23**, 3709; D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 51). — Bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kupfer (HOFFMEISTER, *A.* **159**, 197; vgl. LIMPRICHT, LIST, *A.* **90**, 209). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 275, 306). Bei der Destillation von o-phenoxybenzoesaurem Calcium im Wasserstoffstrome (JEITELES, *M.* **17**, 65). Bei der Destillation von p-Phenoxy-benzoesäure mit Ätzbaryt (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 201).

Platten (aus Alkohol). F: 26,9—27° (COOK, *Am. Soc.* **26**, 303), 28° (Ho.). Kp: 246° (Ho.); 252—253° (M., W.); Kp_{754}: 259° (korr.) (U., S.); Kp_{760}: 258,97° (korr.) (C.). $D^{10,75}$: 1,1508 (fest); D^{30}: 1,0728 (flüssig) (COOK, *Am. Soc.* **26**, 304); D^{24}: 1,0744 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig; mischbar mit Äther (Ho.). 100 Tle. 87%iger Alkohol lösen bei —10° 4,97 Tle. Diphenyläther (C.). n_D^{24}: 1,5826 (G.). — Riecht nach Geranium. — Beim Durchleiten von Diphenyläther durch ein schwach rotglühendes Rohr entstehen Benzol, Phenol und Diphenylenoxyd (GRAEBE, ULLMANN, *B.* **29**, 1877). Diphenyläther wird beim längeren Erhitzen mit CrO_3 in Eisessig nicht angegriffen (Ho.). Bei der Hydrierung mit komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd entstehen Hexahydrobenzol, Hexahydrophenol und Dicyclohexyläther (IPATJEW, PHILIPOW, *B.* **41**, 1001; Ж. **40**, 501; *C.* **1908** II, 1098). Einw. von PCl_5: Ho. Einw. von SO_2Cl_2: PERATONER, *G.* **28** I, 237. Bei der Einw. von Brom auf Diphenyläther wird Bis-[p(?)-brom-phenyl]-äther gebildet (Ho., *A.* **159**, 210; M., W.). Diphenyläther liefert bei 15-stdg. Erhitzen mit Schwefel auf 350° Diphenylsulfid (KRAFFT, STEINER, *B.* **34**, 561). Rauchende Salpetersäure führt Diphenyläther in Bis-[4-nitro-phenyl]-äther über (Ho.; vgl. HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1449). Beim Erwärmen von Diphenyläther mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine Disulfonsäure (Ho.; vgl. FITTIG, *A.* **125**, 329). Jodwasserstoff ist bei 250° ohne Wirkung (Ho.). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Diphenyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ wird p-Phenoxy-acetophenon gebildet (KIPPER, *B.* **38**, 2491); analog reagiert Benzoylchlorid (KI.). Bernsteinsäureanhydrid gibt mit Diphenyläther und $AlCl_3$ β-[p-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure (KI.); analog verhält sich Phthalsäureanhydrid (KI.).

Verhindung $C_{12}H_{10}OCl_3Al = C_{12}H_{10}O + AlCl_3$. *B.* Aus Diphenyläther und $AlCl_3$ in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 249). — Hellgelbe Platten. Sehr leicht löslich in Benzol und CS_2.

Verhindung $C_{12}H_{10}OBr_3Al = C_{12}H_{10}O + AlBr_3$. *B.* Aus Diphenyläther und $AlBr_3$ in CS_2 (K., *Am.* **27**, 248). — Citronengelbe Platten. Zersetzt sich unterhalb 50°. Leicht löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin.

Äthylenglykol-monophenyläther, α-Oxy-β-phenoxy-äthan $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenol und Äthylenoxyd im geschlossenen Rohr auf 150° (ROITHNER, *M.* **15**, 674, 678). Beim Erhitzen von Natriumphenolat mit β-Chlor-äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (R.) oder unter Rückfluß (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 164). — Öl von brennendem Geschmack und phenolartigem Geruch. Kp: 237° (R.); Kp_{80}: 165° (B., H., P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (B., H., P.). Löslich in Kalilauge (R.). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Äthylenbromid und Phenol (R.). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° entstehen C_2H_5I und Phenol (R.). Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid Äthylenglykol-äthyl-phenyl-äther (R.).

Äthylenglykol-äthyl-phenyl-äther, α-Äthoxy-β-phenoxy-äthan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Äthylenglykol-monophenyläthers und Äthyljodid beim Erhitzen (ROITHNER, *M.* **15**, 677). Beim Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr (HENRY, *C. r.* **96**, 1234). Aus [β-Brom-äthyl-phenyl-äther und Kaliumäthylat (HE.) oder Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* **69**, 1503; vgl. BENTLEY, HAWORTH, P., *Soc.* **69**, 171). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 230° (HE.). D^{11}: 1,018 (HE.). Unlöslich in Wasser (HE.).

Äthylenglykol-diphenyläther, $\alpha.\beta$-Diphenoxy-äthan $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und 1.2-Dichlor-äthan beim Erhitzen auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 607; *C.* **1899** I, 25). Aus Kaliumphenolat und 1.2-Dibrom-äthan beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° (BUSS, *Z.* **1869**, 165) oder auf dem Wasserbade

(LIPPMANN, *C. r.* **68**, 1269; *J.* **1869**, 438). Aus Natriumphenolat und Äthylenbromid in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer beim Kochen in Xylollösung (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2789). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 97—98° (Ss.), 98,5° (B.). Unlöslich in Wasser (B.; L.), wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, Chloroform (L.) und Äther (B.). — Liefert mit Brom in Chloroform ein Tetrabromderivat (L.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Disulfonsäure (L.).

Äthylenglykol-phenyläther-acetat, α-Phenoxy-β-acetoxy-äthan $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylenglykol-monophenyläther und Essigsäureanhydrid im Druckrohr bei 150° (ROITHNER, *M.* **15**, 675). — Flüssig. Kp: 241—243°.

γ-Chlor-propylenglykol-α-phenyläther, γ-Chlor-β-oxy-α-phenoxy-propan $C_9H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Phenol unter Druck auf 150° bezw. 160° (LINDEMAN, *B.* **24**, 2146; E. FISCHER, KRÄMER, *B.* **41**, 2730). — Öl. Kp_{12}: 152—153° (E. F., K.). — Gibt bei der Einw. siedender Natronlauge Phenylglycidäther (L.). Durch Kochen mit einer wäßr. Lösung von Kaliumphenolat entsteht Glycerin-α.α'-diphenyläther (L.).

Trimethylenglykol-monophenyläther, α-Oxy-γ-phenoxy-propan $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem [γ-Amino-propyl]-phenyl-äther und Natriumnitrit in heißer wäßr. Lösung (LOHMANN, *B.* **24**, 2635). — Bräunliches Öl. Kp_{764}: 249—250°.

Trimethylenglykol-methyl-phenyl-äther, α-Methoxy-γ-phenoxy-propan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade (LOHMANN, *B.* **24**, 2639). — Öl. Kp: 230—231°.

Trimethylenglykol-äthyl-phenyl-äther, α-Äthoxy-γ-phenoxy-propan $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler (LOHMANN, *B.* **24**, 2639). — Öl. Kp_{760}: 328—330°.

Trimethylenglykol-diphenyläther, α.γ-Diphenoxy-propan $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und alkoh. Natriumphenolat auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **42**, 2044). Beim Erhitzen von Kaliumphenolat mit 1.3-Dichlor-propan in alkoh. Lösung unter Rückfluß (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Natriumphenolat und 1.3-Dibrom-propan in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (LOHMANN, *B.* **24**, 2632; SSOLONINA, Ж. **30**, 828; *C.* **1899 I**, 248). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 61° (L.). Kp_{762}: 338—340° (korr.) (H.). Unlöslich in Wasser (H.), löslich in Alkohol (H.; L.) und Äther (H.).

β-Chlor-trimethylenglykol-diphenyläther, β-Chlor-α.γ-diphenoxy-propan $C_{15}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-diphenyläther und PCl_5 (BOYD, *Soc.* **79**, 1223). — Prismen (aus Ligroin); F: 37°. Destilliert in kleinen Mengen unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Tetramethylenglykol-diphenyläther, α.δ-Diphenoxy-butan $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther und Natriumphenolat (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4361). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Magnesium auf [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in wasserfreiem Äther (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1048). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98° (G.); F: 99°; schwer löslich in kaltem Alkohol (v. BR., BE.).

α.α-Dimethyl-äthylenglykol-α'-phenyläther, β-Oxy-α-phenoxy-β-methyl-propan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure-äthylester und Methylmagnesiumbromid (STOERMER, *B.* **39**, 2296). — Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp: 231°; Kp_{16}: 119°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Methyl-tetramethylenglykol-diphenyläther, α.δ-Diphenoxy-pentan $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Neben ε-Phenoxy-β-amylen beim Erhitzen von Natriumphenolat mit 1.4-Dibrom-pentan in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **30**, 830; *C.* **1899** I, 248). — Nadelförmige Krystalle. F: 48—49°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Benzol und Äther.

Pentamethylenglykol-diphenyläther, α.ε-Diphenoxy-pentan $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Natriumphenolat mit 1.5-Dichlor-pentan in alkoh. Lösung (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 959). — Krystalle. F: 48—49°. Kp: ca. 340° (geringe Zers.); Kp_{12}: 215—217°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Ligroin, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 170° entsteht 1.5-Dibrom-pentan. Mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bildet sich bei 130—140° 1.5-Dijod-pentan.

α-Methyl-pentamethylenglykol-diphenyläther, α.ε-Diphenoxy-hexan $C_{18}H_{22}O_2$ $= C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-hexan und Natriumphenolat in absol. Alkohol beim Erhitzen auf dem Wasserbade, neben ζ-Phenoxy-β-hexylen (Ssolonina, Ж. **30**, 831; *C.* **1898** I, 248). Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1.6-Diamino-hexan und NOCl mit Natriumphenolat, neben ζ-Phenoxy-β-hexylen und α.ζ-Diphenoxy-hexan (Ss., Ж. **30**, 613; *C.* **1898** I, 25). — Mit Wasserdämpfen kaum flüchtige Flüssigkeit. Kp_{20-25}: 225—230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 160—170° entsteht 1.5-Dibrom-hexan.

Hexamethylenglykol-diphenyläther, α.ζ-Diphenoxy-hexan $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ζ-Jod-hexyl]-phenyl-äther und Natriumphenolat in der Wärme (v. Braun, C. Müller, *B.* **39**, 4113). Entsteht in geringer Menge beim Behandeln von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in absol. Äther mit Natrium (Ssolonina, *B.* **28**, 2987; Ж. **26**, 2; vgl. Funk, *B.* **28**, 2570 Anm.). Durch Einw. von Natrium in der Kälte auf eine äther. Lösung von [γ-Jod-propyl]-phenyl-äther (Hamonet, *C. r.* **138**, 97; *Bl.* [3] **33**, 536; vgl. v. B., *B.* **42**, 4542). Durch Kochen von Natriumphenolat mit 1.6-Dibrom-hexan (Ss., Ж. **30**, 616, 837; *C.* **1898** I, 25, 248; v. B., M., *B.* **39**, 2021). Neben anderen Produkten durch längeres Erhitzen von alkoh. Natriumphenolat mit rohem 1.6-Dichlor-hexan, das bei der Behandlung von 1.6-Diamino-hexan mit NOCl oder Königswasser gewonnen wurde (Ss., Ж. **30**, 607, 611, 822, 823; *C.* **1899** I, 25, 254). — F: 83° (Ss., *B.* **28**, 2987; Ж. **28**, 3). — Blättchen (aus absol. Alkohol), Täfelchen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Popow, Ж. **30**, 616; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 264). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Benzol, Chloroform und Äther (Ss., *B.* **28**, 2987; Ж. **28**, 3; **30**, 614). — Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 165—175° wird 1.6-Dichlor-hexan gebildet (Ss., Ж. **30**, 614). Analog wirken Bromwasserstoffsäure (Ss., *B.* **28**, 2988; Ж. **28**, 4; **30**, 615) und Jodwasserstoffsäure (Ss., *B.* **28**, 2988; Ж. **26**, 4; v. B., *B.* **42**, 4541).

α.α'-Dimethyl-tetramethylenglykol-diphenyläther, β.ε-Diphenoxy-hexan $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Neben ε-Phenoxy-β-hexylen beim Erhitzen von Natriumphenolat mit 2.5-Dibrom-hexan in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (Ssolonina, Ж. **30**, 835; *C.* **1898** I, 248). — Blättchen (aus Äther). Monoklin prismatisch (Popow, Ж. **30**, 836; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 262). F: 86—86,5°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (Ss.).

α.α-Diäthyl-äthylenglykol-α'-phenyläther, β-Oxy-α-phenoxy-β-äthyl-butan $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure-äthylester und Äthylmagnesiumbromid (Béhal, Sommelet, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 308). — Kp: 259—260° (Stoermer, *B.* **38**, 2297); Kp_{12}: 140—142° (B., So.). — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Diäthylacetaldehyd (B., So.).

Heptamethylenglykol-diphenyläther, α.η-Diphenoxy-heptan $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumphenolat auf 1.7-Dichlor-heptan (Ssolonina, Ж. **30**, 618; *C.* **1898** I, 26). Aus Natriumphenolat und 1.7-Dibrom-heptan (Ss., Ж. **30**, 620; *C.* **1899** I, 26; v. Braun, C. Müller, *B.* **39**, 2021; Dionneau, *C. r.* **145**, 129). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 54,5—55°; leicht löslich in Benzol, Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (Ss.). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° wird 1.7-Dibrom-heptan gebildet (Ss.).

α-Methyl-heptamethylenglykol-diphenyläther (?), α.η-Diphenoxy-octan (?) $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Neben ϑ-Phenoxy-β-octylen (?) und α.ϑ-Diphenoxy-octan beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1.8-Diamino-octan und NOCl mit Natriumphenolat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (Ssolonina, Ж. **30**, 621; *C.* **1898** I, 26). — Flüssig. Kp_{20-25}: 240—250°.

Oktamethylenglykol-diphenyläther, α.ϑ-Diphenoxy-octan $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [δ-Jod-butyl]-phenyl-äther und Natrium in trocknem Äther unter Kühlung (v. Braun, *B.* **42**, 4544). Aus Natriumphenolat und 1.8-Dibrom-octan (Ssolonina, Ж. **30**, 624; *C.* **1899** I, 26). Entsteht aus rohem 1.8-Dichlor-octan und Natriumphenolat, analog wie α.ζ-Diphenoxy-hexan (s. o.) (Ss., Ж. **30**, 620, 623, 822, 824; *C.* **1898** I, 26, 254). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 83,5—84°; leicht löslich in Benzol, Äther und siedendem absol. Alkohol, schwer in kaltem absol. Alkohol (Ss., Ж. **30**, 623; *C.* **1898** I, 26). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 135° wird 1.8-Dijod-octan gebildet (v. B.).

Enneamethylenglykol-diphenyläther, α.ι-Diphenoxy-nonan $C_{21}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Neben ι-Phenoxy-β-nonylen (?) beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1.9-Diamino-nonan und NOCl mit Natriumphenolat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (Ss., Ж. **30**, 625; *C.* **1898** I, 26). Aus 1.9-Dibrom-nonan und Natriumphenolat (Ss.). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther

und Benzol; schwer in kaltem Alkohol. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 165—170° entsteht 1.9-Dibrom-nonan.

Dekamethylenglykol-diphenyläther, α.κ-Diphenoxy-decan $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ε-Jod-amyl]-phenyl-äther und Natrium in trocknem Äther, neben einem Gemisch von n-Amyl-phenyl-äther und ε-Phenoxy-α-amylen (v. BRAUN, *B.* **42**, 4547). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in 1.10-Dijod-decan über.

Dodekamethylenglykol-diphenyläther, α.μ-Diphenoxy-dodecan $C_{24}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ζ-Jod-hexyl-phenyl-äther und Natrium in trocknem Äther (v. B., *B.* **42**, 4552). — F: 86°. — Wird durch überschüssige Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 130° in 1.12-Dijod-dodecan umgewandelt.

Glycerin-α-phenyläther, α.β-Dioxy-γ-phenoxy-propan $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim 12-stdg. Erhitzen von Phenylglycidäther (Syst. No. 2380) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110—120° (LINDEMAN, *B.* **24**. 2147). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Glycerin auf dem Wasserbade (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**. 2063). Durch 12—20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phenol mit 2 Tln. Glycerin und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat (im Leuchtgasstrom) auf ca. 212° (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 952). — Farblose Nadeln (aus Benzol durch Ligroin oder Petroläther). F: 69—70° (Ž.), 56° (H., V.). Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol; schwer in Petroläther; löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach roter Farbe, die auf Zusatz von Kaliumnitritlösung in grün übergeht (Ž.).

Glycerin-α.α'-diphenyläther, β-Oxy-α.γ-diphenoxy-propan $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kaliumphenolat und α-Dichlorhydrin in der Wärme (RÖSSING, *B.* **19**, 64). Beim Erhitzen von Phenol mit Epichlorhydrin und Natriumäthylat in Alkohol am Rückflußkühler (LINDEMAN, *B.* **24**, 2147; BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 840; vgl. B., M., *Soc.* **95**, 1807). Aus Phenylglycidäther (Syst. No. 2380) und Phenol in kalter wäßr. Kalilauge beim Stehen (B., M., *Soc.* **93**, 841). Aus Phenylglycidäther, Phenol und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (L.; B., M., *Soc.* **93**, 841). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 80—81° (R.), 82° (L.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen zum größten Teil unzersetzt (R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (R.). — Wird von konz. Kalilauge schwer verseift (R.). Bei der Einw. von PCl_5 wird β-Chlor-α.γ-diphenoxy-propan gebildet (B., *Soc.* **79**, 1223). Glycerin-α.α'-diphenyläther läßt sich durch Erhitzen mit PCl_3 auf dem Wasserbade und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser in Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-phosphit überführen (BOYD, *Soc.* **79**, 1224). Konz. Schwefelsäure erzeugt eine Disulfonsäure (R.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid entsteht das Acetat $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht eine ölige Verbindung $C_{21}H_{22}O_6$ (R.). Analog entstehen mit Benzoylchlorid das Benzoat $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. eine ölige Verbindung $C_{36}H_{28}O_8$ (R.). — $NaC_{15}H_{15}O_3$ (R.).

Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-acetat, α.γ-Diphenoxy-β-acetoxy-propan $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Glycerin-α.α'-diphenyläther und Acetylchlorid (RÖSSING, *B.* **19**, 65). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Äther, absol. Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-phosphit $C_{15}H_{17}O_5P = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot PO_2H_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-diphenyläther und PCl_3 durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (BOYD, *Soc.* **79**, 1224). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Äthylacetat, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure gefällt. Sehr leicht löslich in verd. Ammoniak; Zusatz von NH_4Cl fällt das Ammoniumsalz als Öl, das durch Kochen in wäßr. Lösung nicht hydrolysiert wird. Die Lösung in Natronlauge wird beim Kochen hydrolysiert unter Abscheidung von Glycerindiphenyläther. — $Ca(C_{15}H_{16}O_5P)_2 + H_2O$. Krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol scheidet sich ein Dihydrat in Nadeln aus (B., *Soc.* **83**, 1137).

b) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxoverbindungen.

Formaldehyd-methyl-phenyl-acetal, Methylenglykol-methyl-phenyl-äther, Methoxymethyl-phenyl-äther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Formaldehydlösung in Gegenwart von Schwefelsäure (BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3785). Aus Natriumphenolat und etwas weniger als der theoretischen Menge Chlordimethyläther in alkoh. Lösung unter Kühlung mit Wasser (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1196; *C.* **1908** I, 716; HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681) oder aus Kaliumphenolat und Chlordimethyl-

äther beim Kochen (Br., Pi.). — Farblose Flüssigkeit von fruchtätherähnlichem Geruch. Kp: 188—189° (Ho., Ba.), 189—190° (Re.), 197—200° (Br., Pi.). Flüchtig mit Wasserdampf (Br., Pi.). D^{12}: 1,0814 (Br., Pi.); D^{15}_{15}: 1,048 (Re.); D^{22}: 1,0270 (H., Ba.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure usw. (Re.). Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonatlösungen (Br., Pi.). — Wird durch alkoh. Natronlauge selbst bei 130—150° nicht verändert (Re.). Wird von Mineralsäuren zersetzt (Re.). Gibt beim Schütteln mit Bromwasser ein Dibromsubstitutionsprodukt $C_8H_8O_2Br_2$ (s. u.) (Br., Pi.).

Verbindung $C_8H_8O_2Br_2$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf Methylenglykol-methyl-phenyl-äther (Breslauer, Pictet, *B.* **40**, 3785). — Seidenglänzende Nadeln. F: 112—113°. Besitzt angenehmen Geruch.

Formaldehyd-diphenylacetal, Methylenglykol-diphenyläther, Methylen-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylenchlorid und Natriumphenolat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (Arnhold, *A.* **240**, 197, 201; Bentley, Haworth, Perkin, *Soc.* **69**, 166). Beim Erhitzen von Methylenbromid und Kaliumphenolat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (Henry, *A. ch.* [5] **30**, 269). Aus Methylenjodid beim Erhitzen mit Natriumphenolat auf dem Wasserbade (Be., Ha., Pe.). Beim Kochen von Methylenjodid mit Natriumphenolat in Gegenwart von Kupfer in Xylol (Bischoff, Fröhlich, *B.* **40**, 2789). — Farblose Flüssigkeit von schwach phenolartigem Geruch. Erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. F: 8° (He., *C.* **1908** I, 2014), gegen 15° (Be., Ha., Pe.), 18° (Bi., Fr.). Kp_{758}: 293—295° (He., *A. ch.* [5] **30**, 269); Kp: 298,8° (korr.) (Ar.); Kp_{50}: 205° (Be., Ha., Pe.); Kp_{12}: 165° (Bi., Fr.). D^{18}: 1,1136 (He., *A. ch.* [5] **30**, 269); D^{20}: 1,092 (Ar.).

Acetaldehyd-diphenylacetal, α.α-Diphenoxy-äthan, Äthyliden-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Phenol, eine wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 1 Mol.-Gew. 1.1-Dichlor-äthan in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (Fosse, *C. r.* **130**, 726). — Aromatisch riechendes Öl, das beim Abkühlen mit flüssigem Methylchlorid krystallinisch erstarrt. F: 10°. Kp_{27}: 174—176°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dichloracetaldehyd-äthyl-phenyl-acetal, [β.β-Dichlor-äthyliden]-äthyl-phenyläther $C_{10}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CHCl_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α.β.β-Trichlordiäthyläther mit wasserfreiem Natriumphenolat in Benzol (Oddo, Mameli, *G.* **36** I, 488; *R. A. L.* [5] **14** II, 594). — Rotbraune Flüssigkeit. Kp_{10}: 165—170°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Phenyläther des Dibromacetaldehydhydrobromids, [α.β.β-Tribrom-äthyl]-phenyl-äther, α.β.β-Tribrom-α-phenoxy-äthan $C_8H_7OBr_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CHBr \cdot CHBr_2$. *B.* Aus [β-Brom-vinyl]-phenyl-äther und Brom (Slimmer, *B.* **36**, 294). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 191°. — Liefert mit alkoh. Kali [α.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther (s. u.).

[α.β.β.β-Tetrabrom-äthyl]-phenyl-äther, α.β.β.β-Tetrabrom-α-phenoxy-äthan $C_8H_6OBr_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CHBr \cdot CBr_3$. *B.* Aus [β.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther und Brom (Ssabanejew, Dworkowitsch, *A.* **216**, 283). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 58° bis 59° (Ss., Dw.). — Liefert mit alkoh. Kali Tribromvinyl-phenyl-äther (s. u.) (Slimmer, *B.* **36**, 292.)

Keten-diphenylacetal, Vinyliden-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CH_2) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 14—16-stdg. Erhitzen von Phenol mit 1.1.1-Trichlor-äthan und Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 120—125° (Biginelli, *G.* **21** I, 261). — Glänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Bei der Einw. von Brom entsteht α.β-Dibrom-α.α-diphenoxy-äthan (S. 154).

Trichlorvinyl-phenyl-äther, α.β.β-Trichlor-α-phenoxy-äthylen $C_8H_5OCl_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CCl:CCl_2$. *B.* Aus Natriumphenolat und Tetrachloräthylen beim Erhitzen in Alkohol auf 110—115° (Michael, *B.* **19**, 846; *Am.* **9**, 208). Bei der Einw. von PCl_5 auf Phenoxyessigsäure (M., *J. pr.* [2] **35**, 96; *Am.* **9**, 216). Beim Erhitzen von Phenylacetat mit PCl_5 auf 100° (M., *B.* **19**, 845; *Am.* **9**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 26,5°. Kp_{12}: 106—108°; Kp_{26}: 120°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Ligroin. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert.

[α.β-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther, α.β-Dibrom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CBr:CHBr$. *B.* Aus [α.β.β-Tribrom-äthyl]-phenyl-äther und alkoh. Kali (Slimmer, *B.* **36**, 294). — Öl. Kp_{25}: 155,8°. D^{21}_4: 1,805. — Liefert mit Brom [α.α.β.β-Tetrabrom-äthyl]-phenyl-äther (S. 154).

Tribromvinyl-phenyl-äther, α.β.β-Tribrom-α-phenoxy-äthylen $C_8H_5OBr_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CBr:CBr_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf [α.β.β.β-Tetrabrom-äthyl]-phenyl-äther (Slimmer, *B.* **36**, 292). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 94° (korr.). — Mit Natrium in Äther entsteht Phenoxyacetylen-Natrium.

[α.β-Dichlor-propenyl]-phenyl-äther, α.β-Dichlor-α-phenoxy-α-propylen $C_9H_8OCl_2$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CCl:CCl \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropionat und PCl_5 (MICHAEL, *B.* **19**, 846; *Am.* **9**, 212). — Flüssig. Kp_{25}: 115—117°.

Glykolaldehyd-phenyläther, Phenoxyacetaldehyd $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Bei der Verseifung von Glykolaldehyd-phenyläther-diäthylacetal (s. u.) durch verd. Schwefelsäure entsteht das Hydrat, das beim Fraktionieren unter vermindertem Druck das Wasser abspaltet (POMERANZ, *M.* **15**, 741, 744). — Farblose, süßlich-aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 215° (Zers.); Kp_{30}: 118—119° (P.). — Sehr unbeständig (P.). Wird durch siedende 33 %ige Eisessiglösung von Zinkchlorid in Cumaron übergeführt (STOERMER, *B.* **30**. 1703; *A.* **312**, 261). — $C_8H_8O_2 + H_2O$. Krystalle. F: 38°; ziemlich leicht löslich in Wasser (P.).

Glykolaldehyd-phenyläther-diäthylacetal, Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumphenolat und Chloracetal in Alkohol auf 160° (AUTENRIETH, *B.* **24**, 162) bezw. auf 200° (POMERANZ, *M.* **15**, 740). — Farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 254—256° (A.), 257° (P.). — Wird durch eine siedende Lösung von Zinkchlorid in Eisessig oder durch schmelzende Oxalsäure in Cumaron übergeführt (STOERMER, *A.* **312**, 242, 262).

Glykolaldehyd-phenyläther-oxim, Phenoxyacetaldoxim $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Glykolaldehyd-phenyläther und Hydroxylamin in wäßr. Lösung beim Stehen (POMERANZ, *M.* **15**, 745). — Prismen (aus Petroläther). F: 95°. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Phenoxyessigsäurenitril.

[α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther, α-Phenoxy-propionaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus [α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-diäthylacetal (s. u.) durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 19). — Intensiv aromatisch riechendes Öl. Kp_{16}: 99—101° (STOERMER, *A.* **312**, 272). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in kaltem Wasser (K.).

[α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-diäthylacetal, α-Phenoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal, Phenol und Natriumäthylat im Autoklaven bei 200—210° (ST., *A.* **312**, 271). — Kp_{14}: 131—132°. Bei der Einw. 88 %iger Schwefelsäure entstehen Polymere des 2-Methyl-cumarons, die bei der trocknen Destillation teilweise monomeres 2-Methyl-cumaron liefern.

[α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-oxim, α-Phenoxy-propionaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von [α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 20). — Nadeln. F: 110° (K.; STOERMER, *A.* **312**, 272). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, weniger in Wasser (K.).

[α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-semicarbazon, α-Phenoxy-propionaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Oxy-propionaldehyd]-phenyläther, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in heißer wäßr.-alkoh. Lösung (K., S. 21). — Blättchen. F: 161,5° (K.; ST., *A.* **312**, 272). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Wasser (K.).

Acetol-phenyläther, Acetonyl-phenyl-äther, Phenoxyaceton $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* Aus Chloraceton und trocknem Natriumphenolat in Phenol (STOERMER, *B.* **28**, 1253; *A.* **312**, 273; ST., WEHLN, *B.* **35**, 3553 Anm.). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp: 229—230° (ST.). — Liefert bei der Einw. von kalter Schwefelsäure 3-Methyl-cumaron (ST.). Kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in saurer wie alkal. Lösung zu $C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu $C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (ST., W., *B.* **35**, 3553, 3557).

Azin des Phenoxyacetons, Bis-[phenoxyisopropyliden]-hydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyaceton und Hydrazin (STOERMER, *A.* **312**, 273). — Nadeln. F: 100—101°. Kaum löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol.

Phenoxyaceton-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen. F: 173° (ST., *A.* **312**, 273).

Aminoguanidinderivat des Phenoxyacetons, Phenoxyaceton-guanylhydrazon $C_{10}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Blätter. F: 154° (ST., *A.* **312**, 273).

Dimethylketol-phenyläther, Methyl-[α-phenoxy-äthyl]-keton $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton und Natriumphenolat (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 817). — Flüssig. Kp: 235—240°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Geht durch Einw. von verd. Schwefelsäure in 2.3-Dimethyl-cumaron über.

β-Phenyl-d-glykosid, Phenolglykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (CH und CH über O verbunden). *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von Tetraacetyl-β-phenyl-d-glykosid (s. u.) mit Barytwasser (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **34**, 2898). Durch Einw. von Phenol auf β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161—162) in Alkohol bei Gegenwart von Alkali (MICHAEL, *Am.* **1**, 306; E. F., A., *B.* **34**, 2899); das Reaktionsprodukt wird zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen mit kaltem Barytwasser behandelt (E. F., A.). Aus β-Acetobrom-d-glykose und Kaliumphenolat in Methylalkohol (KOENIGS, KNORR, *B.* **34**, 964). — Nadeln (aus Wasser). F: 171—172° (MI.), 174—175° (korr.) (E. F., A.). Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Eisessig (MI.). $[\alpha]_D^{20}$: —71° (in 3,914%iger wäßr. Lösung) (E. F., A.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Emulsin oder mit verd. Säuren in d-Glykose und Phenol (MI.). Schmeckt sehr bitter (MI.).

Tetraacetyl-β-phenyl-d-glykosid $C_{20}H_{24}O_{10}$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (CH und CH über O verbunden). *B.* Man erhitzt 1 Tl. β-Phenyl-d-glykosid mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 2 Tln. geschmolzenem Natriumacetat 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade (MICHAEL, *Am.* **5**, 171). Durch 20-stdg. Schütteln von β-Acetochlor-d-glykose mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat (die portionsweise zugegeben werden) in Äther (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **34**, 2897). — Sehr kleine Prismen (aus Wasser), große Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (korr.) (E. F., A.). Schwer löslich in Ligroin, heißem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol; in Aceton, Chloroform und Benzol leichter löslich als in Alkohol; in Äther schwerer löslich als in Alkohol (MI.; E. F., A.). $[\alpha]_D^{20}$: —29,04° (in 9,1%iger Benzollösung) (E. F., A.). — Schmeckt bitter (E. F., A.).

Phenyl-d-glykosid-bromhydrin $C_{12}H_{15}O_5Br = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_7O(OH)_3Br$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Kaliumphenolat in absol. Alkohol auf eine Lösung von β-Acetodibrom-d-glykose (Bd. II, S. 163) in Chloroform (MILLS, *Chem. N.* **89**, 218). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Äthylacetat, löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform.

β-Phenyl-d-galaktosid, Phenolgalaktosid $C_{12}H_{16}O_6$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (CH und CH über O verbunden). *B.* Durch Verseifen des Tetraacetyl-β-phenyl-d-galaktosids mit kaltem Barytwasser (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **35**, 839). — Nadeln (aus wenig Wasser). F: 139—141° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —39,83° (in 4,45%iger wäßr. Lösung). — Wird von den Enzymen der Hefe nicht verändert, von Emulsin dagegen leicht hydrolysiert.

Tetraacetyl-β-phenyl-d-galaktosid $C_{20}H_{24}O_{10}$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (CH und CH über O verbunden). *B.* Durch 20-stdg. Schütteln von β-Acetochlor-d-galaktose (Bd. II, S. 165) mit Kaliumphenolat in absol. Äther (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **35**, 838). — Prismen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 123—124° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —25,77° (in 7,47%iger Benzollösung).

c) *Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren.*

Ameisensäure-phenylester, Phenylformiat $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus Phenol, Ameisensäure und $POCl_3$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 467; vgl. AUGER, *C. r.* **139**, 799). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit (A.). Kp: 173° (geringe Zers.); Kp_{25}: 107°; D^0: 1,0879 (A.). — Liefert mit Natriumhydrosulfid in absol. Alkohol thioameisensaures Natrium (A.).

Orthoameisensäure-triphenylester, Triphenylorthoformiat $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot O)_3CH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln einer alkal. Phenollösung mit Chloroform (TIEMANN, *B.* **15**, 2686). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 76—77° (AUWERS, *B.* **18**, 2657). Verkohlt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; siedet unter 50 bis 55 mm Druck bei 260—270° (fast unzersetzt); unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, siedendem Alkohol, heißem Benzol, etwas schwerer in Ligroin (T.). — Wird durch Kochen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak oder Anilin auf 200° nicht verändert (T.). Säuren bewirken sehr leicht Spaltung in Phenol und Ameisensäure (T.).

Essigsäure-phenylester, Phenylacetat $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit Essigsäure und $POCl_3$ (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 282). Beim Erhitzen von Phenol mit Bleiacetat und Schwefelkohlenstoff auf 170° (BROUGHTON, *A. Spl.* **4**, 121). Beim Erhitzen von Phenol mit Essigsäureanhydrid (HENRIQUES, *Z. Ang.* **9**, 224). Aus Phenol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). Aus Phenol und Acetylchlorid (CAHOURS, *C. r.* **39**, 257; *A.* **92**, 316). Aus Phenol und Acetylchlorid in Gegenwart von Zink (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 69; *J.* **1881**, 539). Beim Kochen von Phenol und Acetamid unter Rückfluß (GUARESCHI, *A.* **171**, 142). Beim Kochen

einer alkoh. Lösung von Triphenylphosphat mit Kaliumacetat (WILLIAMSON, A. 92, 317; J. 1854, 603). Beim Erhitzen von Triphenylphosphat und wasserfreiem Natriumacetat (KREYSLER, B. 18, 1716). Phenylacetat entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von Benzoldiazoniumnitrat mit Eisessig auf dem Wasserbade (ORNDORFF, Am. 10, 368).

Flüssig. Kp: 195,7° (korr.) (SCHIAPARELLI, G. 11, 69); Kp_{733}: 195° (korr.) (ORNDORFF, Am. 10, 370); Kp_{760}: 196,7 (korr.) (PERKIN, Soc. 69, 1251). D_4^0: 1,0927 (O.); D_4^4: 1,0906; D_{15}^{15}: 1,0809; D_{25}^{25}: 1,0734; D_{50}^{50}: 1,0584; D_{75}^{75}: 1,0412 (PE., Soc. 69, 1179). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (O.); sehr wenig löslich in Wasser (W.). Kryoskopisches Verhalten in Benzollösung und in Eisessiglösung: PATERNÒ, G. 19, 649, 651; J. 1890, 184; in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 85, 1621. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., Soc. 69, 1238. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, C. r. 149, 343, 520. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LÖWE, Ann. d. Physik [N. F.] 66, 394; MATHEWS, C. 1906 I, 224.

Natrium wirkt auf Phenylacetat unter heftiger Reaktion ein; es bilden sich Essigsäure, Essigsäureäthylester, Phenol, Salicylsäure und die Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$ (s. u.) (PERKIN, HODGKINSON, Soc. 37, 487). Phenylacetat wird durch siedende Alkalilösungen in Phenol und Essigsäure gespalten (BROUGHTON, A. Spl. 4, 122). Bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung entsteht thioessigsaures Kalium und Phenol (KEKULÉ, Z. 1867, 196). Läßt man Chlor in der Kälte auf Phenylacetat einwirken, so erhält man p-Chlor-phenylacetat, in der Hitze entsteht 2.4-Dichlor-phenylacetat; in beiden Fällen erhält man außerdem Acetylchlorid und chlorierte Phenole (SEELIG, J. pr. [2] 39, 175). Beim Erhitzen von Phenylacetat mit PCl_5 auf 100° entsteht Trichlorvinyl-phenyl-äther (S. 150) (MICHAEL, B. 19, 845; Am. 9, 207). Chlorwasserstoff ist selbst nahe der Siedetemperatur des Phenylacetats ohne nennenswerte Einw. (SEELIG). Durch äquimolekulare Mengen Brom wird Phenylacetat hauptsächlich in monobromiertes Phenylacetat übergeführt, überschüssiges Brom liefert hauptsächlich 2.4.6-Tribrom-phenylacetat (SEELIG). Phenylacetat gibt mit PBr_5 auf dem Wasserbade p-Brom-phenylacetat und Tris-[p-brom-phenyl]-phosphat (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, B. 40, 746). Beim Zusammenreiben von Phenylacetat mit Natriumäthylmercaptid entsteht der S-Äthylester der Thioessigsäure (SEIFERT, J. pr. [2] 31, 468). Beim Erhitzen von Phenylacetat mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 entsteht der Chloressigsäureester des p-Oxyacetophenons (TUTIN, CATON, HANN, Soc. 95, 2117). Beim Erhitzen von Phenylacetat mit Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (LAUTH, Bl. [2] 3, 164; A. 136, 356).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium auf Phenylacetat (PERKIN, HODGKINSON, Soc. 37, 489). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 48°. D: 1,026. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium auf Phenylacetat (P., H., Soc. 37, 489. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. D: 1,076. Schwer löslich in Alkohol.

Orthoessigsäure-triphenylester, Triphenylorthoacetat $C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot O)_3C\cdot CH_3$. B. Man fügt zu einer heißen Lösung von 38,4 Tln. Phenol und 15 Tln. Natriumhydroxyd in 22,6 Tln. Wasser im Verlauf mehrerer Tage 16,8 Tle. 1.1.1-Trichlor-äthan und erhitzt dann unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade (HEIBER, B. 24, 3678). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98—98,5°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in Phenol und Essigsäure gespalten.

Chloressigsäure-phenylester, Phenylchloracetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. B. Aus Phenol, Chloressigsäure und $POCl_3$ oder $ZnCl_2$ beim Erhitzen (NENCKI, 𝔍𝔎. 25, 120; B. 26 Ref., 588). Aus Phenol, Chloressigsäure und P_2O_5 in Chloroformlösung (BAKUNIN, G. 30 II, 358). Aus Phenol und Chloracetylchlorid beim Erhitzen (PREVOST, J. pr. [2] 4, 379; MOREL, Bl. [3] 21, 959). Aus 50 g Phenol, 60 g Chloracetylchlorid und 50 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (KUNCKELL, JOHANNSSEN, B. 30, 1714). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 44° (N.), 44—45° (M.), 45° (K., J.). Siedet bei 230—235°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (PR.). — Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht Chloressigsäureäthylester (M., Bl. [3] 21, 961). Mit Natriumäthylat erhält man ebenfalls Chloressigsäureäthylester (M., Bl. [3] 21, 962). Mit Natriumphenolat entsteht bei 127° Phenoxyessigsäurephenylester (M., Bl. [3] 21, 967). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine äther. Lösung von Chloressigsäurephenylester entstehen Ammoniumphenolat und Chloressigsäureamid (M., Bl. [3] 21, 962). Beim Erhitzen von Chloressigsäurephenylester mit Anilin im Wasserbade auf 80° entsteht N-Phenyl-glycin-phenylester; bei der Siedetemperatur wird N-Phenylglycin-anilid gebildet (M., Bl. [3] 21, 964, 965). Phenylhydrazin liefert bei 50° Phenylhydrazinoessigsäure-phenylester (M., Bl. [3] 21, 965).

Dichloressigsäure-phenylester, Phenyl-dichloracetat $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHCl_2$. B. Aus Phenol und Dichloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, JOHANNSSEN, B. 31, 171). — Blättchen. F: 33°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Trichloressigsäure-phenylester, Phenyl-trichloracetat $C_8H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus Natriumphenolat und Trichloracetylchlorid in Petroläther (ANSELMINO, *C.* **1907** I, 339). — Flüssig. Kp: 254—255° (Zers.).

Bromessigsäure-phenylester, Phenyl-bromacetat $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phenol und Bromacetylbromid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, SCHEVEN, *B.* **31**, 172). Bei 5-stdg. Erhitzen von [$\beta.\beta$-Dibrom-vinyl]-phenyläther mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (LAWRIE, *Am.* **36**, 510). — Blättchen (aus Alkohol). F: 32° (K., SCH.). Kp_{20}: 140° (L.).

Bromorthoessigsäure-diphenylester-bromid, $\alpha.\beta$**-Dibrom-**$\alpha.\alpha$**-diphenoxy-äthan** $C_{14}H_{12}O_2Br_2 = (C_6H_5 \cdot O)_2CBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Vinylidendiphenyläther $CH_2:C(O \cdot C_6H_5)_2$ in alkoh. Lösung und Bromwasser (BIGINELLI, *G.* **21** I, 262). — Blättchen. F: 125°.

Dibromorthoessigsäure-phenylester-dibromid, [$\alpha.\alpha.\beta.\beta$**-Tetrabrom-äthyl]-phenyl-äther,** $\alpha.\alpha.\beta.\beta$**-Tetrabrom-**$\alpha$**-phenoxy-äthan** $C_8H_6OBr_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Aus [$\alpha.\beta$-Dibrom-vinyl]-phenyl-äther und Brom (SLIMMER, *B.* **36**, 294). — Öl. Kp_{15}: 201°. — Wird von alkoh. Kali in Tribromvinyl-phenyl-äther übergeführt.

Propionsäure-phenylester, Phenylpropionat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Propionylchlorid (PERKIN, *Soc.* **55**, 546). — Prismen. F: 20° (P., *Soc.* **55**, 546). Kp_{760}: 211° (korr.) (P., *Soc.* **69**, 1179). D_4^4: 1,0643; D_{15}^{15}: 1,0542; D_{25}^{25}: 1,0467 (P., *Soc.* **69**, 1180). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

β**-Chlor-propionsäure-phenylester, Phenyl-**β**-chlor-propionat** $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenol und Acrylsäurechlorid (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 173). — Flüssig. Kp_{30}: 154—157°. D^0: 1,223.

α**-Brom-propionsäure-phenylester, Phenyl-**α**-brom-propionat** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und α-Brom-propionsäure-bromid in Benzol beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **39**, 3831). — Öl. Kp_{765}: 248—249° (korr.); Kp_{34}: 153° (korr.); Kp_{12}: 126° (korr.). D_{15}^{15}: 1,412. — Beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylollösung entsteht α-Phenoxy-propionsäure-phenylester.

Buttersäure-phenylester, Phenylbutyrat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Buttersäurechlorid (PERKIN, *Soc.* **55**, 547). — Flüssig. Kp_{760}: 227—228° (korr.); D_4^4: 1,0363; D_{15}^{15}: 1,0267; D_{25}^{25}: 1,0197 (P., *Soc.* **69**, 1180). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

α**-Brom-buttersäure-phenylester, Phenyl-**α**-brom-butyrat** $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und α-Brom-buttersäure-bromid in Benzol beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **39**, 3831). — Öl. Kp_{31}: 157° (korr.); Kp_{765}: 263° bis 264° (korr.). D_{15}^{15}: 1,373. — Beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylollösung wird α-Phenoxy-buttersäure-phenylester gebildet.

α**-Brom-isobuttersäure-phenylester, Phenyl-**α**-brom-isobutyrat** $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenol und α-Brom-isobuttersäure-bromid in Benzol beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BI., *B.* **39**, 3832). — Öl. Kp_{42}: 157° (korr.); Kp_{765}: 248° (korr.) (Zers.). D_{15}^{15}: 1,366. — Beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylollösung entsteht α-Phenoxy-isobuttersäure-phenylester.

Isovaleriansäure-phenylester, Phenylisovalerianat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kocht Phenol mit Isovaleriansäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **34**, 181). — Öl. Kp: 224—226° (unkorr.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform.

α**-Brom-isovaleriansäure-phenylester, Phenyl-**α**-brom-isovalerianat** $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenol und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Benzol beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **39**, 3832). — Öl. Kp_{33}: 183° (korr.). D_{15}^{15}: 1,315. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Gibt beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylollösung α-Phenoxy-isovaleriansäure-phenylester.

Önanthsäure-phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenol auf Önanthsäurechlorid (CAHOURS, *C. r.* **39**, 257; *A.* **92**, 316). — Kp_{760}: 282,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1251). D_4^4: 0,9905; D_{15}^{15}: 0,9819; D_{25}^{25}: 0,9756; D_{50}^{50}: 0,9638; D_{95}^{95}: 0,9510 (P., *Soc.* **69**, 1180). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1239.

Caprylsäure-phenylester, Phenylcaprylat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Caprylsäurechlorid (CAHOURS, *C. r.* **39**, 257; *A.* **92**, 316). — Kp: 300° (C., *Grh.* **3**, 972).

Laurinsäure-phenylester, Phenyllaurinat $C_{18}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Laurinsäurechlorid (KRAFFT, BÜRGER, *B.* **17**, 1378). — Blättchen (aus Alkohol). F: 24,5°. Kp_{15}: 210°.

Myristinsäure-phenylester, Phenylmyristinat $C_{20}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Myristinsäurechlorid (K., B., *B.* **17**, 1379). — F: 36°. Kp_{15}: 230°.

Palmitinsäure-phenylester, Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Palmitinsäurechlorid (K., B., *B.* **17**, 1379). — F: 45°. Kp_{15}: 249,5°.

Stearinsäure-phenylester, Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol und Stearinsäurechlorid (K., B., *B.* **17**, 1380). — F: 52°. Kp_{15}: 267°.

Behenolsäure-phenylester, Phenylbehenolat $C_{28}H_{44}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot C\vdots C\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Glänzende, sich fettig anfühlende Schüppchen. F: 43° (HAASE, STUTZER, *B.* **36**, 3602).

Oxalsäure-diphenylester, Diphenyl-oxalat $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile von Phenol, trockner Oxalsäure und $POCl_3$ bis auf 135° (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 282). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 130° (Zers.) (N.), 136° (BISCHOFF, V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3457). Kp: 320—325° (geringe Zers.); Kp_{15}: 190—191° (B., v. H., *B.* **35**, 3437). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser (N.). — Wird durch Kochen mit Wasser, Mineralsäuren oder Alkalien in Phenol und Oxalsäure gespalten (N.). Verseifungsgeschwindigkeit: BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3433. Beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure (*D*: 1,5) entsteht Oxalsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester (B., v. H., *B.* **35**, 3438). Diphenyloxalat liefert beim Kochen mit Benzylalkohol Dibenzyloxalat (B., v. H., *B.* **35**, 3441). Beim Erhitzen mit Methylanilin auf 200° entstehen Dimethyl-diphenyl-oxamid und Methyl-phenyl-oxamidsäure-phenylester (B., FRÖHLICH, *B.* **39**, 3978). Beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180° entsteht Diphenyl-oxamidsäure-phenylester (B., F., *B.* **39**, 3980). Diphenyloxalat liefert mit Benzylanilin in siedendem Benzol oder beim Erhitzen der Komponenten auf 110—130° unter 50 mm Druck Phenyl-benzyl-oxamidsäure-phenylester (B., F., *B.* **39**, 3979). Beim Kochen von Diphenyloxalat mit sekundären aromatischen Methylenbasen $CH_2(NH\cdot R)_2$ in Xylollösung entstehen Oxamide von der Form $R\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot R$ neben N-Aryl-oxybenzylaminen $R\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (B., F., *B.* **39**, 3968). Erhitzt man Diphenyloxalat und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin auf 125°, so erhält man 1.4-Diphenyl-2.3-dioxo-piperazin; analog verläuft die Reaktion mit anderen N.N'-Diaryl-äthylendiaminen (B., v. H., *B.* **35**, 3438). Beim Kochen von Diphenyloxalat mit Phenylhydrazin in Benzollösung wird Oxalsäure-bis-phenylhydrazid gebildet (B., F., *B.* **39**, 3979).

symm. Orthooxalsäure-diphenylester, symm. Diphenyl-orthooxalat $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, welcher vielleicht diese Konstitution zukommt, siehe bei Phenol, S. 136.

Oxalsäure-phenylester-amid, Oxamidsäure-phenylester $C_8H_7O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus wasserfreiem Phenol und Oxamäthandichlorid $NH_2\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (WALLACH, LIEBMANN, *B.* **13**, 507). — Nadeln. F: 132°.

Malonsäure-diphenylester, Diphenyl-malonat $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol, Malonsäure und $POCl_3$ beim Erhitzen auf dem Wasserbade (AUGER, BILLY, *C. r.* **136**, 556). Aus Phenol und Malonsäuredichlorid beim Erwärmen auf dem Wasserbade (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49° (A., BIL.), 50° (BISCH., v. H.). Kp_{15}: 210° (Zers.) (BISCH., v. H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Ligroin, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln (BISCH., v. H.). — Bei der Einw. von Natriumhydrosulfid entsteht dithiomalonsaures Natrium (A., BIL.).

Bernsteinsäure-monophenylester, Monophenyl-succinat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Phenol und Bernsteinsäureanhydrid zum Schmelzen, löst die Schmelze in Soda und fällt mit verd. Salzsäure (BISCHOFF, V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4076). Aus Phenol und Bernsteinsäureanhydrid in Wasser bei Gegenwart von Natriumcarbonat (B., v. H.). — Nadeln (aus Benzol). F: 98°. — Dissoziiert beim Erhitzen an der Luft in Phenol und Bernsteinsäureanhydrid.

Bernsteinsäure-diphenylester, Diphenyl-succinat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Bernsteinsäure durch P_2O_5 in Toluollösung (BAKUNIN, *G.* **30** II, 358). Aus Phenol und Succinylchlorid beim Erhitzen auf dem Wasserbade (WESELSKY, *B.* **2**, 519). — *Darst.* Man fügt allmählich und unter Erwärmen $POCl_3$ zu einem geschmolzenen Gemenge von Phenol und Bernsteinsäure (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 63). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118° (W.), 119° (R.), 120° (BA.), 121° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4073). Destilliert unzersetzt bei 330° (W.); Kp_{15}: 222,5° (BI., v. H.). Kryoskopisches Verhalten: BA., *G.* **30** II, 364. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (W.). — Wird durch langsames Erhitzen zersetzt; dabei entstehen neben anderen Produkten CO_2 und wenig Dibenzyl (ANSCHÜTZ, *B.* **16**, 1947). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung entsteht ein Gemisch von Bernsteinsäure-bis-[2-nitro-phenyl]-ester und Bernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester (BI., v. H.).

Beim Kochen mit Kaliumhydrosulfid in absol. Alkohol wird dithiobernsteinsaures Kalium gebildet (W.). Beim Zusammenreiben mit Natriumäthylmercaptid in absol. Äther erhält man Dithiobernsteinsäure-S.S-diäthylester (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 469). Diphenylsuccinat liefert beim Erhitzen mit Hydrochinon ein Polymeres des Hydrochinonsuccinates (BI., v. H.).

Glutarsäure-diphenylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glutarsäuredichlorid und Phenol beim Erwärmen auf dem Wasserbade (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4085). — Nadeln (aus Ligroin). F: 54°. Kp_{15}: 236,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ligroin, sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

$\alpha.\alpha'$-Diäthyl-bernsteinsäure-diphenylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit Para- bzw. Antidiäthylbernsteinsäure (Bd. II, S. 702) und $POCl_3$ auf 110° (B., v. H., *B.* **35**, 4083). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107—108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Ligroin, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, CS_2. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kali Antidiäthylbernsteinsäure.

Azelainsäure-diphenylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch eintägiges Erhitzen von Phenol mit Azelainsäuredichlorid am Rückflußkühler auf höchstens 160° (BOUCHONNET, *C. r.* **140**, 1599). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49° (MAQUENNEscher Block). Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid in alkoh. Lösung auf höchstens 110° entsteht das Natriumsalz der Dithioazelainsäure.

Fumarsäure-monophenylester $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Natriumphenolat und Maleinsäureanhydrid bei 90° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4087). — Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Schwer löslich in Ligroin, leichter in Benzol, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen auf ca. 200° werden Maleinsäureanhydrid und Phenol erhalten. — Die Verseifung mit alkoh. Natronlauge liefert Fumarsäure. Fumarsäure-monophenylester gibt mit PCl_5 beim Erwärmen Fumarsäure-phenylester-chlorid.

Fumarsäure-diphenylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Fumarsäuredichlorid (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* **18**, 1948). Aus Natriumphenolat und Fumarsäuredichlorid oder Fumarsäure-phenylester-chlorid in Benzol beim Erhitzen (B., v. H., *B.* **35**, 4086, 4088). Durch Einw. von Brom im Sonnenlicht auf Maleinsäurediphenylester in Chloroform (B., v. H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (A., W.). Kp_{14}: 219° (B., v. H.). Schwer löslich in Alkohol (A., W.). — Zerfällt beim Destillieren zunächst in CO_2 und Zimtsäure-phenylester und dann in CO_2 und Stilben (A., W.). Liefert beim Erhitzen mit Benzylalkohol Fumarsäure-dibenzylester (B., v. H., *B.* **35**, 4090).

Fumarsäure-phenylester-chlorid $C_{10}H_7O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot COCl$. *B.* Aus Fumarsäure-monophenylester und PCl_5 im Wasserbade (B., v. H., *B.* **35**, 4088). Beim Erhitzen von Natriumphenolat mit Fumarsäuredichlorid, neben Fumarsäure-diphenylester (B., v. H.). — Krystalle. F: 39°. Kp_{40}: 187—188°. — Zieht Wasser an und wird dadurch in Fumarsäure-monophenylester übergeführt. Beim Erhitzen mit Natriumphenolat in Benzol wird Fumarsäure-diphenylester gebildet.

Dijodfumarsäure-diphenylester $C_{16}H_{10}O_4I_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CI{:}CI \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und Dijodfumarsäuredichlorid in siedendem Benzol (BRUCK, *B.* **26**, 847). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). F: 127°.

Maleinsäure-monophenylester $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt Phenol in wäßr. sodahaltiger Lösung mit Maleinsäureanhydrid und fällt, sobald Lösung eingetreten ist, mit Salzsäure (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4089). — Nadeln (aus Ligroin-Benzol). F: 101°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Wasser rasch verseift.

Maleinsäure-diphenylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Maleinsäure-monophenylester mit Phenol und Phosphorpentoxyd in heißem Benzol (B., v. H., *B.* **35**, 4087). — Blättchen (aus Ligroin). F: 73°. Kp_{15}: 226°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig. — Beim Erhitzen auf 285° wird Stilben gebildet. Maleinsäure-diphenylester wird durch Brom in Chloroformlösung beim Belichten in Fumarsäure-diphenylester umgewandelt.

Mesaconsäure-α-phenylester, Mesacon-α-phenylestersäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Mesaconsäurediphenylester in wäßr. Aceton und der berechneten Menge Kaliumhydroxyd beim Kochen (CLARKE, *A.* **359**, 189). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Mesaconsäure-α-methylester-β-phenylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumphenolat und Mesaconsäure-α-methylester-β-chlorid (CL., *A.* **359**, 190). F: 23—25°. Kp_{20}: 176°.

Mesaconsäure-β-methylester-α-phenylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumphenolat und Mesaconsäure-β-methylester-α-chlorid in Äther beim gelinden Erwärmen (CL., *A.* **358**, 189). — F: 45—46°. Kp_{12}: 166°.

Mesaconsäure-diphenylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und Mesaconsäuredichlorid in Toluol beim Erhitzen unter Rückfluß (CL., *A.* **358**, 188). — Gelbliche Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 66—67°.

Mesaconsäure-α-phenylester-β-chlorid $C_{11}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-phenylester und PCl_5 in Chloroform, zuletzt bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade (CL., *A.* **358**, 190). — Krystallinische Masse.

Mesaconsäure-α-phenylester-β-amid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in die äther. Lösung von Mesacon-säure-α-phenylester-β-chlorid (CL., *A.* **358**, 191). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester.

Kohlensäure-monophenylester, Monophenylcarbonat, Phenylkohlensäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO_2H$. Nur in Form des Natriumsalzes bekannt. — $NaC_7H_5O_3$ (Natrium-phenylcarbonat, phenylkohlensaures Natrium). *B.* Bei anhaltendem Überleiten von völlig trocknem Kohlendioxyd über absolut trocknes Natriumphenolat (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 405; vgl. HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 41). Weißes Pulver. Zerfällt, allmählich im offenen Gefäß auf 120° erhitzt, in CO_2 und Natriumphenolat (SCH., *J. pr.* [2] **31**, 407); die Dissoziationsspannung erreicht schon bei 85° mehr als 1 Atmosphäre (TIJMSTRA Bz., *B.* **38**, 1376). Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 120—130° entsteht ein Produkt, das beim Ansäuern Salicylsäure in einer Menge ergibt, welche dem angewendeten phenylkohlensaurem Natrium äquivalent ist (SCH., *J. pr.* [2] **31**, 407); über das darin enthaltene Natriumsalz s.: LOBRY DE BRUYN, TIJMSTRA Bz., *R.* **23**, 385; TIJMSTRA Bz., *B.* **38**, 1375; MOLL VAN CHARANTE, *B.* **27**, 58. Phenylkohlensaures Natrium wird durch Wasser in CO_2, $NaHCO_3$ und Phenol zersetzt (SCH., *J. pr.* [2] **31**, 406). Zersetzung durch Aceton: M. v. CH., *C.* **1907** II, 48; *R.* **27**, 64, 68.

Kohlensäure-methyl-phenyl-ester, Methyl-phenyl-carbonat $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Methylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 819). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Methylalkohol in Gegenwart von Harnstoff (CAZENEUVE, M., *C. r.* **127**, 112). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 190—200° (C., M.); Kp_{14}: 123° (C., M.). D^0: 1,1607 (C., M.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (C., M.). $n_D^{16,1}$: 1,50221 (M.).

Kohlensäure-äthyl-phenyl-ester, Äthyl-phenyl-carbonat $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumphenolat und Chlorameisensäure-äthylester (FATIANOW, *Z.* **1864**, 77; *J.* **1864**, 477; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 154; *Z.* **1868**, 6). Aus Phenol und Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von $AlCl_3$ (PAWLEWSKI, *B.* **17**, 1205). Aus Phenol und Chlorameisensäure-äthylester in Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat (CLAISEN, *B.* **27**, 3183). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, gelöst in viel absol. Alkohol, auf 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat, gelöst in Alkohol + Äther, unter Abkühlen (CAZENEUVE, MOREL, *C. r.* **128**, 1872). Durch Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Alkohol in Gegenwart von Harnstoff, Anilin, Pyridin oder anderen organischen Basen (CA., M., *C. r.* **128**, 1871; **127**, 112). Beim Kochen von Chlorameisensäure-phenylester mit absol. Alkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 818). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 200—210° (PA.), 222—230° (CL.). 234° (korr.) (F.); $Kp_{762,5}$: 227,5—229,5° (korr.) (PERATONER, *G.* **28** I, 236); Kp_{755}: 202—210°; Kp_{30}: 123° (CA., M., *C. r.* **127**, 112). D^0: 1,1134 (PA.), 1,1228 (CA., M., *C. r.* **127**, 112); D_0^0: 1,117 (F.). Löslich in organischen Lösungsmitteln (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D^{15,1}$: 1,49093 (M., *Bl.* [3] **21**, 822). — Liefert bei 3—4-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° Diphenylcarbonat (BENDER, *B.* **18**, 2268). Wird beim Kochen mit Barytwasser verseift (F.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat im Wasserstoffstrome auf 200° Natriumsalicylat und Phenetol (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 43). Bei der Einw. von Piperidin entstehen Äthylkohlensäurepiperidid und Phenol (CA., *Bl.* [3] **25**, 634).

Kohlensäure-propyl-phenyl-ester, Propyl-phenyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Propylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 819). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Propylalkohol in Gegenwart von Harnstoff (CAZENEUVE, M., *C. r.* **127**, 112). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 120—130° (C., M.); Kp_{750}: 210—220° (C., M.). D^0: 1,0756 (C., M.). $n_D^{16,1}$: 1,48640 (M.). Löslich in organischen Lösungsmitteln (C., M.).

Kohlensäure-isopropyl-phenyl-ester, Isopropyl-phenyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Iso-

propylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 819). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Isopropylalkohol in Gegenwart von Harnstoff (CAZENEUVE, M., *C. r.* **127**, 113). — Flüssig. Kp_{70}: 141—142° (C., M.); Kp_{750}: 220° (C., M.). $n_D^{15,1}$: 1,48429 (M.).

Kohlensäure-butyl-phenyl-ester, Butyl-phenyl-carbonat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Butylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 820). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 129—130°. D^0: 1,0507. $n_D^{15,1}$: 1,47951.

Kohlensäure-isobutyl-phenyl-ester, Isobutyl-phenyl-carbonat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Isobutylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 819). Durch Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Harnstoff oder Pyridin (CA., M., *C. r.* **127**, 113). — Flüssigkeit. Kp_{30}: 130°; Kp_{750}: 220—225°; D^0: 0,9941 (C., M.). $n_D^{15,1}$: 1,47334 (M.).

Kohlensäure-isoamyl-phenyl-ester, Isoamyl-phenyl-carbonat $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Isoamylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 819). Durch 15-stdg. Erhitzen von Diphenylcarbonat und Isoamylalkohol in Gegenwart von Pyridin auf 100° (CA., M., *C. r.* **127**, 113). — Flüssig. Kp_{60}: 120—130°; Kp_{760}: 220°; D^0: 1,00; löslich in organischen Lösungsmitteln (CA., M.). $n_D^{15,1}$: 1,47768 (M.).

Kohlensäure-n-heptyl-phenyl-ester, n-Heptyl-phenyl-carbonat $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit n-Heptylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 820). — Flüssig. Kp_{25}: 136°. D^0: 1,0465. $n_D^{15,1}$: 1,47812.

Kohlensäure-[prim.-n-octyl]-phenyl-ester, prim.-n-Octyl-phenyl-carbonat $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit n-Octylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 820). — Flüssig. Kp_{30}: 145°. D^0: 1,0432. $n_D^{15,1}$: 1,47647.

Kohlensäure-[sek.-n-octyl]-phenyl-ester, sek.-n-Octyl-phenyl-carbonat $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Caprylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 820). — Flüssig. Kp_{30}: 142—145°. D^0: 1,0492. $n_D^{15,7}$: 1,48224.

Kohlensäure-allyl-phenyl-ester, Allyl-phenyl-carbonat $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-phenylester mit Allylalkohol (M., *Bl.* [3] **21**, 819). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Allylalkohol in Gegenwart von Harnstoff oder Pyridin (CAZENEUVE, M., *C. r.* **127**, 113). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{70}: 130° (C., M.). $n_D^{15,1}$: 1,50258 (M.).

Kohlensäure-diphenylester, Diphenylcarbonat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Chlorameisensäure-phenylester, wenn man 3 Tle. Phenol und 2 Tle. flüssiges $COCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 404). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine wäßr. Lösung von Natriumphenolat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 41; *B.* **17**, 1287; D. R. P. 24151; *Frdl.* **1**, 230). Beim Eintragen von gepulvertem Natriumphenolat in eine 20%ige Lösung von $COCl_2$ in Toluol (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3434). Aus Phenol beim Einleiten von $COCl_2$ in Gegenwart von $AlCl_3$ (RICHTER, *J. pr.* [2] **27**, **41** Anm.). Aus Phenol durch Einw. des Additionsprodukts aus Pyridin und $COCl_2$ (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 117346; *C.* **1901** I, 429). Aus 4 Mol.-Gew. Natriumphenolat in wäßr. Lösung und 1 Mol.-Gew. Perchlormethylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 316). Aus Chlorameisensäure-phenylester und Pyridin in Äther (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 829). Diphenylcarbonat entsteht auch, wenn man die Additionsprodukte aus Pyridinbasen und Chlorameisensäure-phenylester in Äther mit Wasser versetzt (BAYER & Co., D. R. P. 118566; *C.* **1901** I, 712).

Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (K.; HEN., *J. pr.* [2] **27**, 41; B., v. HED., *B.* **35**, 3434), 88° (R.; NEF, *A.* **237**, 320). Kp: 301—302° (HEN., *J. pr.* [2] **36**, 315), 306° (FOSSE, *Bl.* [3] **31**, 250); Kp_{75}: 167—168° (B., v. HED.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig (K.). — Wird von Chlor allein nicht verändert (vgl. BARRAL, *C. r.* **126**, 908). In Gegenwart von Katalysatoren (Jod, $AlCl_3$, $SbCl_5$) und unter geeigneten Versuchsbedingungen kann graduelle Chlorierung über Kohlensäure-phenylester-[4-chlor-phenyl]-ester bis zu Kohlensäure-bis-pentachlorphenylester bewerkstelligt werden (BARRAL, *C. r.* **126**, **908**; **138**, 909, 980). Diphenylcarbonat gibt beim Nitrieren mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure Kohlensäure-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (K.). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in geschmolzenes Diphenylcarbonat entstehen Harnstoff und Phenol (HEN., *B.* **17**, 1287). Beim Destillieren von Diphenylcarbonat mit geschmolzenem Natriumhydroxyd entstehen Natriumsalicylat und Phenol (HEN., *J. pr.* [2] **27**, 44). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Natriumcarbonat auf 200° bis 300° entstehen o-Phenoxy-benzoesäure und o-Phenoxy-benzoesäure-phenylester neben CO_2, Phenol, Diphenyläther und Xanthon (Syst. No. 2466) (FOSSE, *C. r.* **133**, 1074; *Bl.* [3] **31**, 250). Zersetzung des Diphenylcarbonats durch Erhitzen mit kleinen Mengen anderer Alkalisalze: FOSSE, *C. r.* **139**, 141. Diphenylcarbonat zerfällt beim Kochen mit konz. Natronlauge oder mit alkoh. Kalilauge in Phenolat und Carbonat (K.). Verseifungsgeschwindigkeit:

B., v. HED. Diphenylcarbonat reagiert mit überschüssigem trocknem Natriumäthylat bei Gegenwart von Äther in der Kälte unter Bildung von Diäthylcarbonat (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 477). Wenn man 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol auf 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat in Äther-Alkohol unter Kühlung einwirken läßt, so erhält man Äthylphenyl-carbonat (CAZENEUVE, MOREL, *C. r.* **128**, 1871). Auch beim Kochen von Diphenylcarbonat in alkoh. Lösung in Gegenwart von organischen Basen wird Äthyl-phenyl-carbonat gebildet (C., M.). Diphenylcarbonat liefert beim Destillieren mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrome Natriumsalicylat und Phenetol (HEN., *J. pr.* [2] **27**, 44). Beim Zusammenreiben von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylmercaptid wird Dithiokohlensäure-S.S-diäthylester gebildet (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 465). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (ECKENROTH, *B.* **18**, 516; B., v. HED.). — Verwendung von Diphenylcarbonat als Lösungsmittel für Nitrocellulose zur Herstellung celluloidartiger Massen: ZÜHL & EISEMANN, D. R. P. 139589; *C.* **1903** I, 749.

Kohlensäure-phenylester-chlorid, Chlorameisensäure-phenylester $C_7H_5O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Perchlormethylformiat und 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat in $10^0/_0$iger wäßr. Lösung (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 316). Neben Diphenylcarbonat beim Erhitzen von Phenol mit flüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 140—150° (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 403). Zu einer $20^0/_0$igen Lösung von Phosgen in Toluol fügt man äquivalente Mengen Phenol und NaOH in $5^0/_0$iger wäßr. Lösung in kleinen Portionen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig; die Temperatur soll 30—40° nicht übersteigen (BARRAL, MOREL, *C. r.* **128**, 1579; *Bl.* [3] **21**, 725, 727). Man läßt Kohlensäure-bis-trichlormethylester in Gegenwart von Antipyrin auf Phenol in Benzollösung einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 118536; *C.* **1901** I, 651). — Flüssig. Kp_{26}: 95° (BAR., M.); Kp_{25}: 97—98° (BAR., M.). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 187°, in Phosgen und Diphenylcarbonat zerfallend (H.; BAR., M.). Riecht stechend aromatisch, der Dampf reizt die Augen und Atmungswege stark (BAR., M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 80° unter Bildung von Diphenylcarbonat (M., *Bl.* [3] **21**, 816). Ähnliche Zersetzung erleidet Chlorameisensäurephenylester durch Alkalilösungen (M., *Bl.* [3] **21**, 817). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung von Chlorameisensäure-phenylester entsteht Carbamidsäure-phenylester (K.; M., *Bl.* [3] **21**, 826). Chlorameisensäure-phenylester liefert beim Kochen mit absol. Alkohol Äthyl-phenyl-carbonat (M., *Bl.* [3] **21**, 818). Analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkoholen (M., *Bl.* [3] **21**, 819). Chlorameisensäure-phenylester gibt mit Anilin in absol. Alkohol N-Phenyl-carbamidsäure-phenylester (M., *Bl.* [3] **21**, 827). Ähnlich reagiert Chlorameisensäure-phenylester mit anderen primären und sekundären Aminen (M., *Bl.* [3] **21**, 827, 828). Bei der Einw. von Pyridin auf Chlorameisensäure-phenylester in Äther entsteht Diphenylcarbonat und die Verbindung $2\,C_5H_5N + COCl_2$ (Syst. No. 3051) (M., *Bl.* [3] **21**, 829). Chlorameisensäure-phenylester gibt mit Thioharnstoff das salzsaure Salz des Isothioallophansäurephenylesters (S. 161) (DIXON, *Soc.* **89**, 909).

Kohlensäure-phenylester-amid, Carbamidsäure-phenylester, „Phenylurethan" $C_7H_7O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine äther. Lösung von Chlorameisensäure-phenylester (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 405). Aus Phenol und Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* **244**, 43). In geringer Menge beim Eintragen von alkoholfeuchtem Knallquecksilber in auf 150—160° erhitztes Phenol (SCHOLL, KAČER, *B.* **33**, 53). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 141° (KE.; SCH., KA.), 143° (GA.). $D^{63,8}$: 1,0780 (GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1554). Dichte und Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, BAUD. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (KE.). — Gibt mit konz. Ammoniak bei 140° Phenol und Harnstoff (KE.; SCH., KA.). Zerfällt beim Eindampfen mit konz. Natronlauge in Natriumphenolat, Natriumcarbonat und NH_3 (KE.).

Kohlensäure-phenylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbonat und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 110° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 20). Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Phenol beim Erwärmen (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 691). — Flüssigkeit. Kp: 270—271° (L., P.); Kp_{15}: 150° (B. DE LA R.). Unlöslich in Wasser (L., P.).

Kohlensäure-phenylester-dipropylamid, N.N-Dipropyl-carbamidsäure-phenylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-phenylester und Dipropylamin (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 828). — Kp_{30}: 168°.

Kohlensäure-phenylester-acetamid, N-Acetyl-carbamidsäure-phenylester $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylisocyanat und Phenol (BILLETER, *B.* **36**, 3216). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Natronlauge.

Carbäthoxy-carbamidsäure-phenylester, Ammoniakdicarbonsäure-äthyl-phenylester, „Iminodicarbonsäure-äthyl-phenylester" $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot$

$O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxyl-isocyanat und Phenol unter Kühlung (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2397). — Öl. Kp_{14}: 136—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Sehr hygroskopisch. Riecht schwach phenolartig.

Kohlensäure-phenylester-ureid, Allophansäure-phenylester $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol (TUTTLE, *J.* **1857**, 451). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. — Zerfällt schon unter 150° in Phenol und Cyanursäure. Alkoholisches Kali oder Barytwasser erzeugen in der Kälte allophansaure Salze.

Thiocarbäthoxy-carbamidsäure-phenylester, Thiourethan-N-carbonsäure-phenylester $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Senfölameisensäure-phenylester $C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NCS$ beim Erwärmen mit Alkohol (DIXON, *Soc.* **89**, 899). — Prismen (aus Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch heiße Alkalilaugen unter Bildung von CO_2, Phenol, Alkohol und Rhodanwasserstoffsäure zersetzt.

Kohlensäure-phenylester-thioureid, Thioallophansäure-phenylester, Thioharnstoff-N-carbonsäurephenylester $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Senfölameisensäurephenylester in Benzol und alkoh. Ammoniak (DIXON, *Soc.* **89**, 896). — Prismen (aus Alkohol). F: 175° (korr.) (Zers.). Mäßig löslich in siedendem, noch weniger in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Kohlensäure-phenylester-[ω-methyl-thioureid], ω-Methyl-thioallophansäure-phenylester, N-Methyl-thioharnstoff-N'-carbonsäurephenylester $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Senfölameisensäurephenylester in Benzol und Methylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 342). — Prismen (aus Alkohol). F: 175—176°. Mäßig löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Kohlensäure-phenylester-[ω-isoamyl-thioureid], ω-Isoamyl-thioallophansäure-phenylester, N-Isoamyl-thioharnstoff-N'-carbonsäurephenylester $C_{13}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Senfölameisensäurephenylester und Isoamylamin (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 342). — Krystalle. F: 99—100°.

Carbophenoxy-thiocarbimid, Senfölameisensäurephenylester $C_8H_5O_2NS = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NCS$. *B.* Wurde nur in Lösung erhalten beim Stehenlassen von Chlorameisensäure-phenylester mit KSCN in Benzol (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 342; DIXON, *Soc.* **89**, 896). — Bei der Einw. von Ammoniak entsteht Thioallophansäurephenylester (DIXON); analog verläuft die Reaktion mit Methylamin, Isoamylamin und Anilin (DORAN, DIXON; DIXON).

Kohlensäure-diphenylester-imid, „Imidokohlensäure-diphenylester" $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5\cdot O)_2C:NH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von 80 g Phenol und 48,6 g Ätzkali in 300 ccm Wasser in eine Lösung von 46 g Cyanbromid in 2,5 l Wasser (NEF, *A.* **287**, 319). Beim Versetzen einer Lösung aus 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat und 1 Mol.-Gew. Phenol in absol. Äther mit 1 Mol.-Gew. Cyanbromid unter Kühlung (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2468). — Nadeln (aus Ligroin). F: 54° (NEF; H., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (NEF). — Wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen für sich oder in Ligroin-Lösung in Phenol und Phenylcyanurat (Syst. No. 3868) gespalten (NEF; H., M.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht Kaliumcyanat (NEF). Verd. Salzsäure erzeugt Diphenylcarbonat (NEF).

Monothiokohlensäure-O-äthylester-O-phenylester, Thionkohlensäure-äthyl-phenyl-ester $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot O\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thionkohlensäure-phenylester-chlorid und Alkohol oder Natriumäthylat auf dem Wasserbade (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 838). — Farblose, angenehm äther. riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 124°; Kp_{17}: 130°. D_4^{15}: 1,135. Unlöslich in Wasser.

Monothiokohlensäure-O.O-diphenylester, Thionkohlensäure-diphenylester $C_{13}H_{10}O_2S = (C_6H_5\cdot O)_2CS$. *B.* Aus Thionkohlensäure-phenylester-chlorid und einer Lösung von Phenol in Natronlauge beim Schütteln (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 838). Aus Phenol in wäßr. Natronlauge und $CSCl_2$ (BERGREEN, *B.* **21**, 346; ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 1369). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Kp: ca. 336—340° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, unlöslich in Wasser (E., K., *B.* **27**, 1369). — Beim Erhitzen mit Brom auf 120° entsteht Thionkohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester (E., K., *B.* **27**, 1369). Thionkohlensäure-diphenylester wird durch Salpetersäure in Diphenylcarbonat übergeführt (E., K., *B.* **27**, 3410). Auch beim Eintragen von Quecksilberoxyd in geschmolzenen Thionkohlensäure-diphenylester entsteht Diphenylcarbonat (E., K., *B.* **27**, 1371). Thionkohlensäure-diphenylester wird durch Natriumäthylat unter Bildung von CO_2, Phenol und Diäthylsulfid gespalten (E., K., *B.* **27**, 1370). Bei der Einw. von Ammoniak entstehen Thioharnstoff und Phenol (E., K., *B.* **27**, 1369); analog reagieren Anilin und andere Amine (E., K., *B.* **27**, 1369).

Isothioharnstoff-S-carbonsäure-phenylester, Isothioallophansäure-phenylester $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chlorameisensäure-phenylester und Thioharnstoff in Benzol (DIXON, *Soc.* **89**, 909). — $C_8H_8O_2N_2S + HCl$. Krystallinisches Pulver. F: ca. 130° (Zers.). Liefert mit verd. Alkali Diphenylcarbonat und Thioharnstoff.

Monothiokohlensäure-O-phenylester-chlorid, Thionkohlensäure-phenylester-chlorid $C_7H_5OClS = C_6H_5\cdot O\cdot CSCl$. *B.* Entsteht neben etwas Thionkohlensäure-diphenylester beim tropfenweisen Zusatz von 1 Mol.-Gew. Phenol, gelöst in der entsprechenden Menge 5%iger Natronlauge, zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophosgen in 4—5-fachem Vol. Chloroform (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 837). — Hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die in einer Kältemischung zu hellgelben Krystallen erstarrt. F: —0,5°. Kp_{10}: 91°; Kp_{15}: 100°. D_4^{15}: 1,283. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen. — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Ammoniak in Alkohol entsteht Thiocarbamidsäure-phenylester. Bei der Einw. von Alkohol entsteht Thiokohlensäure-äthyl-phenylester; Natriumphenolat liefert Thiokohlensäure-diphenylester. Beim Erhitzen von Thionkohlensäure-phenylester-chlorid mit Bleitbiophenolat wird Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester (Syst. No. 524) gebildet.

Monothiokohlensäure-O-phenylester-amid, Thiocarbamidsäure-phenylester $C_7H_7ONS = C_6H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von 2 Mol.-Gew. Ammoniak in Alkohol zu einer äther. Lösung von Thiokohlensäure-phenylester-chlorid (R., *Bl.* [3] **35**, 839; *Bl.* [4] **1**, 739 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—132.5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Wasser. — Wird durch wäßr. oder alkoh. Alkalien oder Ammoniak in Phenol und Alkalirhodanid zersetzt.

Monothiokohlensäure-O-phenylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-phenylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5\cdot O\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiokohlensäure-phenylester-chlorid in äther. Lösung und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in alkoh. Lösung (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 842). — Prismen (aus Äther). F: 30—30,4°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch kurzes Kochen mit wäßr. oder alkoh. Alkalilaugen nicht angegriffen.

Dithiokohlensäure-O-phenylester, Phenylxanthogensäure $C_7H_6OS_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CS_2H$. — **Kaliumsalz** $KC_7H_5OS_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kaliumphenolat und CS_2 bei 75—80° (DACCOMO, *J.* **1892**, 1670). Zerfließliche orangerote Nadeln. Die wäßr. Lösung ist intensiv rot. Gibt mit Benzoldiazoniumnitrat Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester. Gibt mit Kupfersulfat einen braunen, mit Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid einen roten, mit Silbernitrat einen schwarzen, mit Zinksulfat einen gelben, mit Cadmiumsulfat einen orangegelben Niederschlag.

Phenoxyessigsäure, Phenyläthergiykolsäure $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Natriumphenolat und Chloressigsäure beim Erhitzen (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 489; *J.* **1859**, 361). Man trägt 10 Tle. Natriumphenolat in eine heiße konz. Lösung von 12 Tln. monochloressigsaurem Natrium ein und erhitzt schwach, bis das Reaktionsprodukt dickflüssig geworden ist (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 269). Beim Kochen von Phenoxyacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (aus Chloracetessigester und Natriumphenolat) mit Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **19**, 1296). Durch Oxydation von Phenoxyacetaldehyd mit Ag_2O (POMERANZ, *M.* **15**, 743). Beim Erhitzen von Tribromäthylen mit alkoh. Kaliumphenolatlösung im geschlossenen Rohr auf 160—170° (SSABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* **216**, 284). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Phenol mit 1 Tl. Chloressigsäure zum Schmelzen und setzt allmählich 4 Tle. Natronlauge (D: 1,3) hinzu; das ausgeschiedene phenoxyessigsaure Natrium zerlegt man mit verd. Salzsäure (GIACOSA, *J. pr.* [2] **19**, 396). — Nadeln (aus Wasser). F: 96° (FR.), 96,5° (Po.). 97° (Ss., D.), 98—99° (HA.). Kp: 285° (geringe Zers.) (FR.); mit Wasserdämpfen kaum flüchtig (FR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (HE.; FR.), Eisessig, Benzol und CS_2 (FR.). 100 Tle. Wasser von 10° lösen 1,24 Tle. Säure (HE.). Molekulare Verbrennungswärme: 903,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 390). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,56\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 184). — Phenoxyessigsäure gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 Phenoxyessigsäure-chlorid (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 988); mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 wurden erhalten p-Chlor-phenoxyessigsäure-chlorid und Trichlorvinylphenyläther (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 96; *Am.* **9**, 216). Die wäßr. Lösung von Phenoxyessigsäure gibt beim Versetzen mit Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Bromphenoxyessigsäure (G.). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,19) entsteht 2.4-Dinitrophenol (FR.). Phenoxyessigsäure gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure von 44° Bé unter Kühlung ein Gemisch von o- und p-Nitro-phenoxyessigsäure (PRATESI, *G.* **21** II, 403). Bei der Einw. von Salpetersäure von 48° Bé unter Kühlung entsteht 2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure (PR., *G.* **22** I, 242). — Phenoxyessigsäure ist nicht giftig; sie besitzt stark antiseptische Wirkung (FR.). Verwendung von Phenoxyessigsäure als Zusatz zu Nitrocellulose für die Bereitung celluloidartiger Produkte: ZÜHL, EISEMANN, D. R. P. 119636; *C.* **1901** I, 924.

$NH_4C_8H_7O_3$. Schuppen. Zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 100°. Bei der trocknen Destillation entsteht Phenoxyessigsäure-amid (FR.). — $NaC_8H_7O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (HE.; FR.). Feine Nadeln (aus Wasser oder absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (HE.). — $KC_8H_7O_3$ (bei 110°) (G.; FR.). Nadeln oder Schüppchen. Schmilzt nicht bis 300° (FR.). Leicht löslich in Wasser (G.; FR.). — $Cu(C_8H_7O_3)_2 + 2 H_2O$ (HE.; FR.). Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser (HE.). — $AgC_8H_7O_3$ (HE.; FR.). Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HE.). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln. In Wasser schwerer löslich als die Alkalisalze (FR.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$ (HE.; FR.). Große dünne Blätter. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (FR.).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_3$ (?) $= C_6H_4<{O \atop CO}>C:C<{H_2 \atop C_6H_4}>O$ (?). *B.* Entsteht neben Cumaranon (Syst. No. 2385) bei der Einw. von P_2O_5 auf Phenoxyessigsäure in Benzol (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3179). — Rotbraun. Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe.

Phenoxyessigsäure-methylester, Phenylätherglykolsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt die methylalkoholische Lösung von Phenoxyessigsäure unter Einleiten von HCl am Rückflußkühler (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 275). — Flüssig. Kp: 245°. $D^{17,5}$: 1,150. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und CS_2 in jedem Verhältnis. — Konz. wäßr. Ammoniak führt in Phenoxyessigsäureamid über.

Phenoxyessigsäure-äthylester, Phenylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyessigsäure in alkoh. Lösung unter Einleiten von Chlorwasserstoff (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 276). Beim Kochen von Phenoxyessigsäure-phenylester mit Alkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 967). — Flüssig. Kp: 250° (M.), 251° (FR.); Kp_{30}: 145—150° (M.). D^{77}: 1,1074 (M.); $D^{17,5}$: 1,104 (FR.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1345. Beim Stehenlassen mit konz. wäßr. Ammoniak wird Phenoxyessigsäure-amid gebildet (FR.). Phenoxyessigsäure-äthylester liefert bei der Einw. von Benzaldehyd und Natrium α-Phenoxy-β-phenyl-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 1081) und das Natriumsalz der β-Oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1107) (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 1955). Phenoxyessigsäure-äthylester gibt mit Methylmagnesiumbromid α.α-Dimethyl-äthylenglykol-α'-phenyläther (S. 147) (ST., *B.* **39**, 2291). Analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid und o-Tolyl-magnesiumbromid (ST.).

Phenoxyessigsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus phenoxyessigsaurem Kalium oder Natrium und Phosphoroxychlorid in Toluol beim Erhitzen (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 120772; *C.* **1901** I, 1304). — Weiße Nädelchen aus Äther). F: 67—69°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Petroläther, etwas mehr in Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

Phenoxyessigsäure-chlorid $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 100 g Phenoxyessigsäure und 145 g PCl_5 (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 988; STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3562 Anm.). — Rauchende Flüssigkeit. Kp: 225—226°; Kp_{60}: 165° (V.), 168° bis 170° (ST., A.). — Gibt mit $AlCl_3$ in Benzol ω-Phenoxy-acetophenon und Cumaranon (ST., A.).

Phenoxyessigsäure-amid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure-äthylester und konz. wäßr. Ammoniak beim Stehen (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 277). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine abgekühlte äther. Lösung von Phenoxyessigsäure-phenylester (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 968). Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Kaliumphenolat in Alkohol (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177), oder mit Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1836). — Nadeln (aus Wasser). F: 101,5°; unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (FR.).

Phenoxyacetyl-thiocarbimid $C_9H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCS$. *B.* Wurde nur in Lösung erhalten beim Kochen von Phenoxyacetylchlorid mit Natriumrhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **89**, 908). — Gibt mit Anilin N-Phenyl-N'-phenoxyacetyl-thioharnstoff. Reagiert analog mit o- und p-Toluidin.

Phenoxyessigsäure-nitril $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Phenoxyessigsäureamid und P_2O_5 (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 278). Bei kurzem Kochen des Phenoxyacetaldoxims (S. 151) mit Essigsäureanhydrid (POMERANZ, *M.* **15**, 746). — Flüssig. Kp: 235—238° (F.), 239—240° (P.). $D^{17,5}$: 1,09 (F.). — Zerfällt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Ammoniak und Phenoxyessigsäure (LUCHMANN, *B.* **29**, 1424).

Phenoxy-thioessigsäureamid $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in mit etwas alkoh. Ammoniak versetztes Phenoxyessigsäure-nitril (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in NH_3, Alkalisulfid und phenoxyessigsaures Salz.

Äthoxyessigsäure-phenylester, Äthylätherglykolsäure-phenylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und Phenol in Pyridin (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 491; *Bl.* [4] **1**, 368). — Öl. Kp_{18}: 139°.

Phenoxyessigsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure-phenylester (S. 153) und trocknem Natriumphenolat beim Erhitzen auf 127° (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 967). Aus Phenoxyessigsäure und Phenol beim Erhitzen mit PCl_5, $POCl_3$ oder anderen wasserentziehenden Mitteln (BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). Aus Phenoxyessigsäure-chlorid und Phenol beim Erwärmen (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 988). — Nadeln. F: 58° (M.), 59—60° (B. & Co.). Kp: 320—325° (V.); Kp_{73}: 236° (V.); Kp_{30}: 185° (M.). — Wird durch Sodalösung erst in der Hitze verseift (V.). Wird durch Brom in CS_2-Lösung in p-Brom-phenoxyessigsäure-phenylester übergeführt (V.). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung des Phenoxyessigsäure-phenylesters wird Phenoxyessigsäure-amid gebildet (M.). Durch Kochen mit Alkohol entsteht Phenoxyessigsäureäthylester. Gibt mit Anilin beim Kochen Phenoxyessigsäure-anilid (M.). Verhält sich analog gegenüber Phenylhydrazin (V.).

Rhodanessigsäure-phenylester $C_9H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäurephenylester und Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 200). — Platten (aus Alkohol). F: 28—32° (unscharf).

α-Phenoxy-propionsäure, Phenyläthermilchsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-chlor-propionsaurem Natrium und Natriumphenolat in wäßr. Lösung beim Verdampfen auf dem Wasserbade (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 152). Der Äthylester entsteht aus α-Brom-propionsäure-äthylester und trocknem Natriumphenolat bei 160°; man verseift mit Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **33**, 925). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113° (S.), 115—116° (B.). Kp_{758}: 265—266° (B.). Flüchtig mit Wasserdampf (S.). Kaum löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,75 \times 10^{-4}$ (B.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure von 44° Bé unter Kühlung entsteht ein Gemisch von α-[o-Nitro-phenoxy]-propionsäure und α-[p-Nitro-phenoxy]-propionsäure (B.). — $NaC_9H_9O_3$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol (S.). — $KC_9H_9O_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (S.). — $AgC_9H_9O_3$. Nadeln; schwärzt sich rasch am Licht (S.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Säulen; sehr schwer löslich in Alkohol (S.).

α-Phenoxy-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der α-Phenoxy-propionsäure auf dem Wasserbade (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 152). Siehe auch den Artikel α-Phenoxy-propionsäure. — Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 243—244° (SA.); Kp_{50}: 160—164°; Kp_8: 120—125° (BISCHOFF, *B.* **33**, 925). $D^{17,5}$: 1,360 (SA.). — Geht beim Stehen mit wäßr. Ammoniak in α-Phenoxy-propionsäure-amid über (SA.). Addiert ein Molekül Natriumphenolat zu einer Verbindung $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C(O \cdot C_2H_5)(ONa) \cdot O \cdot C_6H_5$, die bei 190° im Vakuum in ihre Komponenten zerfällt (B.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid α-Oxy-β-phenoxy-α.α-diphenyl-propan (Syst. No. 564) (STOERMER, *B.* **39**, 2301).

α-Phenoxy-propionsäure-chlorid $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf α-Phenoxy-propionsäure bei 80—90° am Rückflußkühler (B., *B.* **34**, 1839). — An der Luft rauchendes, unangenehm riechendes Öl. Kp_{55}: 146—147° (B.); Kp_{10}: 115—117° (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3565). — Wird von Wasser schwer angegriffen (B.).

α-Phenoxy-propionsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Stehen von α-Phenoxy-propionsäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 152). Aus α-Brom-propionsäure-amid und Natriumphenolat in siedendem Toluol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1837). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Toluol). F: 130° (S.), 132° bis 133° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (S.), heißem Ligroin, Eisessig und CS_2 (B.). Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallisierten Verbindungen (S.).

α-Phenoxy-propionsäure-phenylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-phenylester und Natriumphenolat in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3833). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 52°. Siedet oberhalb 300° unter geringer Zersetzung. Kp_{18}: 190° (korr.). D_{15}^{15}: 1,147 (flüssig). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Phenoxy-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Jod-propionsäure und Natriumphenolat in kochender wäßr. Lösung (B., *B.* **33**, 928). — Krystalle. F: 97,5—98°. Kp_{771}: 235—245°. Elektrolyt. Dissoziationskonstante k: $5,4 \times 10^{-5}$.

α-Phenoxy-buttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 12 g Natrium allmählich bei 125° in 200 g Phenol ein, versetzt das noch nicht erstarrte Produkt unter Umschütteln mit 100 g α-Brom-buttersäure-äthylester, erhitzt 1 Stde. lang auf 130° und verseift den entstandenen Äthylester durch alkoh. (LUCHMANN [1]), *B.* **29**, 1421) oder wäßr. (BISCHOFF, *B.* **33**, 931) Kalilauge. — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Ligroin). F: 82—83° (B.), 99° (L.). Kp: 258° (B.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in kaltem

[1]) Die von LUCHMANN für α-Phenoxy-buttersäure und ihre Derivate angegebenen Eigenschaften stimmen besser mit den Eigenschaften der α-Phenoxy-isobuttersäure bezw. ihrer Derivate überein. Beilstein-Redaktion.

Wasser (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $6,82 \times 10^{-4}$ (B.). — Spaltet bei 180° Phenol ab (L.; vgl. B.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Käsiger Niederschlag. F: 202° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem Wasser; wird durch das Licht unter Abscheidung von Silber zersetzt (L.).

α-Phenoxy-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-Phenoxy-buttersäure. — Flüssig. Kp_{41}: 175—180° (BISCHOFF, *B.* **33**. 931); Kp_{748}: 250—251° (LUCHMANN, *B.* **29**, 1421). $D^{24,5}$: 1,0388 (L.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (L.).

α-Phenoxy-buttersäure-chlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α-Phenoxy-buttersäure und PCl_5 bei 85° (BISCHOFF, *B.* **34**, 2127). — Kp_{38}: 128—131° (B.). — Wird von Wasser nur schwer zersetzt (B.; vgl. LUCHMANN, *B.* **29**, 1422).

α-Phenoxy-buttersäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Phenoxy-buttersäure-chlorid und Ammoniak (LUCHMANN, *B.* **29**, 1422). Aus α-Brom-buttersäure-amid und Natriumphenolat in siedendem Toluol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1837). — Nadeln (aus Wasser). F: 111° (L.), 123° (B.). Schwer löslich in Wasser (L.), in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, in heißem Alkohol, Benzol (B.).

α-Phenoxy-buttersäure-nitril $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Phenoxy-buttersäure-amid mit PCl_5 (LUCHMANN, *B.* **29**, 1423). — Flüssig. Kp_{749}: 228—230°. Zerfällt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Ammoniak und α-Phenoxy-buttersäure.

α-Phenoxy-thiobuttersäure-amid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die Lösung von α-Phenoxy-buttersäure-nitril in alkoh. Ammoniak (LUCHMANN, *B.* **29**, 1423). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser. — Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol entstehen Ammoniak und α-Phenoxy-buttersäure.

α-Phenoxy-buttersäure-phenylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-phenylester und Natriumphenolat in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3833). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 48—49°. Kp_{25}: 202—203° (korr.). D_{15}^{15}: 1,136 (flüssig). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

γ-Phenoxy-buttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (LOHMANN, *B.* **24**, 2641). Beim Erhitzen von [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäure (S. 168) auf 160° und zuletzt auf 200° (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 168). — Blättchen (aus Ligroin). F: 60° (L.), 64—65° (B., H., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroin, unlöslich in Wasser (L.). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht γ-Oxy-buttersäure bezw. deren Lacton (B., H., P.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 200° (L.).

γ-Phenoxy-buttersäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben δ-Phenoxy-butylamin bei der Reduktion von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril durch Natrium und siedenden Alkohol (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4121). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 80°. Unlöslich in Salzsäure.

γ-Phenoxy-buttersäure-nitril $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und einer wäßr.-alkoh. Kaliumcyanidlösung beim Erhitzen unter Rückfluß (LOHMANN, *B.* **24**, 2640; v. BRAUN, *B.* **42**, 2047). Beim Kochen von Natriumphenolat in absol. Alkohol mit γ-Chlor-buttersäure-nitril am Rückflußkühler (GABRIEL, *B.* **24**, 3231). — Nadeln. F: 45—46° (L.; G.). Kp_{765}: 287—289° (L.). — Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entstehen δ-Phenoxy-butylamin (S. 173) und γ-Phenoxy-buttersäure-amid (G.; v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4121). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh.-ammoniakalische Lösung von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril entstehen γ-Phenoxy-thiobuttersäure-amid und thioschwefelsaures γ-Phenoxy-butyramidin (BLANK, *B.* **25**, 3043).

γ-Phenoxy-butyramidin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das thioschwefelsaure Salz entsteht neben γ-Phenoxy-thiobuttersäure-amid beim Erhitzen einer mit H_2S gesättigten Lösung von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril in 5%igem alkoh. Ammoniak (BLANK, *B.* **25**, 3043). — Silberglänzende Blättchen. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + H_2S_2O_3$. Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 168° und schmilzt bei 176° unter Zersetzung. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser).

γ-Phenoxy-thiobuttersäure-amid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem thioschwefelsauren Salz des γ-Phenoxy-butyramidins beim Erhitzen einer mit H_2S gesättigten Lösung von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril in 5%igem alkoh. Ammoniak auf 100° (BLANK, *B.* **25**, 3043). — Nadeln (aus Wasser).

α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-Phenoxy-äthyl]-brom-malonsäure beim Erhitzen auf 150—155° (E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* **40**, 107). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 101,5° (korr.). Schwer löslich

in Wasser und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak γ-Phenoxy-α-amino-buttersäure.

α-Phenoxy-isobuttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit wäßr. Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **33**, 933). Beim 5—6-stdg. Erhitzen von α-Oxy-isobuttersäure mit Phenol und NaOH in Aceton (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 582; *G.* 36 II, 334). Beim 5—6-stdg. Erhitzen von Phenol in Aceton mit NaOH und Chloroform oder CCl_4 (LINK, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105; BA.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 97—98° (L.), 97,5—98,2° (BI.), 98—99° (BA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (L.), Essigsäure (BA.), ziemlich leicht löslich in warmem (L.), schwer in kaltem Wasser (BA.). Flüchtig mit Wasserdampf (BA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $4,34\times10^{-4}$ (BI.). — Wird bei der Destillation in Phenol und Methacrylsäure gespalten (BI.; BA.). Beim Nitrieren mit roter rauchender Salpetersäure unter Kühlung wurde α-[o-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure erhalten (BI.). — Kaliumsalz. Wasserhaltige Prismen (BI.). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich am Licht (BA.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (BA.).

α-Phenoxy-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Natriumphenolat bei 160° (BISCHOFF, *B.* **33**, 933). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von α-Phenoxy-isobuttersäure (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 584; *G.* **36** II, 335). — Kp_7: 160—165°.

α-Phenoxy-isobuttersäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-amid und Natriumphenolat in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Fast unlöslich in Ligroin, löslich in warmem Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Aceton und verd. Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

α-Phenoxy-isobuttersäure-phenylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-phenylester und Natriumphenolat in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3833). — Nadeln. F: 24—26°. Kp_{16}: 194—196° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

δ-Phenoxy-n-valeriansäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure über ihren Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* **25**, 418). — Krystalle. F: 65—66° (G.). Siedet unter partieller Zersetzung bei 315—320° (G.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Ligroin (G.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 180° entsteht δ-Chlor-n-valeriansäure (FUNK, *B.* **26**, 2574). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Mikroskopische Nadeln (G.).

δ-Phenoxy-n-valeriansäure-nitril $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Phenoxy-n-valeriansäure mit Bleirhodanid (GABRIEL, *B.* **25**, 419). Beim Erhitzen von δ-Phenoxy-α-cyan-n-valeriansäure auf 200° (GRANGER, *B.* **30**, 1057). — Schuppen. F: 28—30° (GA.). Siedet bei 299—304° (geringe Zers.) (GA.). — Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol entsteht ε-Phenoxy-amylamin (S. 173) (GA.).

γ-Phenoxy-α-methyl-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure (S. 168) auf 180° (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 172, 173). Aus α-Methyl-α-[β-phenoxy-äthyl]-acetessigsäure-äthylester beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (B., H., P.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80°. Kp_{45}: 207°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° α-Methyl-butyrolacton (Syst. No. 2459). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag; etwas löslich in siedendem Wasser.

α-Phenoxy-isovaleriansäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (BISCHOFF, *B.* **33**, 937). — Nadeln (aus Ligroin). F: 81,5—82,3°. Kp: 250° (geringe Zers.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $4,66\times10^{-4}$.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-äthylester und Natriumphenolat bei 160° (BI., *B.* **33**, 936). — Öl. Kp_{30}: 170—172°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-chlorid $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot COCl$. *B.* Aus α-Phenoxy-isovaleriansäure und PCl_5 beim Erwärmen auf dem Wasserbade (BI., *B.* **34**, 2061). — Kp_{32}: 154°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-amid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-amid und Natriumphenolat in Xylol beim Kochen (BI., *B.* **34**, 1838). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-phenylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-phenylester und Natriumphenolat in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3834). — Tafeln (aus Petroläther). F: 44°. Kp_{26}: 196—197° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

ε-Phenoxy-n-capronsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von ε-Phenoxy-capronsäure-nitril mit alkoh. Alkali, neben viel ε-Phenoxy-capronsäure-amid (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 965). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 71° (v. B., St.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; sehr wenig in kaltem Petroläther (v. B., St.). — Gibt mit Brom die Verbindung $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = BrC_6H_4\cdot O\cdot[CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (?) (F: 105°) (v. BRAUN, *B.* **42**, 839). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag; leicht löslich in Ammoniak und verd. Salpetersäure (v. B., St.).

ε-Phenoxy-n-capronsäure-amid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben ε-Phenoxy-capronsäure, beim Kochen des Nitrils mit alkoh. Alkali (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 965). Beim Kochen von [ε-Chlor-amyl]-phenyl-äther mit Kaliumcyanid in Alkohol (v. B., St.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°.

ε-Phenoxy-n-capronsäure-nitril $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CN$. *B.* Aus ε-Chlor-n-capronsäure-nitril mit Natriumphenolat in Alkohol auf dem Wasserbade (v. B., St., *B.* **38**, 178). Durch mehrstündiges Kochen von [ε-Brom-amyl]-phenyl-äther oder [ε-Jod-amyl]-phenyl-äther mit überschüssigem Kaliumcyanid in Alkohol (v. B., St., *B.* **38**, 964). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 36° (v. B., St., *B.* **38**, 178). Sehr leicht löslich, außer in Ligroin (v. B., St., *B.* **38**, 178). — Bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol entsteht ζ-Phenoxy-hexylamin (S. 173—174) (v. B., St., *B.* **38**, 3086).

δ-Phenoxy-α-methyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung (FUNK, *B.* **26**, 2571). — F: 36°. Siedet bei 327°. Äußerst löslich in Alkohol, Ligroin und anderen Lösungsmitteln.

δ-Phenoxy-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Phenoxy-α-methyl-n-valeriansäure mit Bleirhodanid (FUNK, *B.* **26**, 2571). — Gelbes Öl. Siedet gegen 300°. Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol entsteht ε-Phenoxy-α-amino-β-methyl-pentan.

ζ-Phenoxy-önanthsäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von ζ-Phenoxy-önanthsäure-nitril mit alkoh. Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **39**, 4363). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 56—57°. Leicht löslich außer in Petroläther. — Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 80° ζ-Brom-önanthsäure. — $AgC_{13}H_{17}O_3$. Weißes, ziemlich lichtbeständiges Krystallpulver; etwas löslich in heißem Wasser.

ζ-Phenoxy-önanthsäure-nitril $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer wäßr.-alkoh. Lösung von [ζ-Jod-hexyl]-phenyl-äther mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4113). — Blättchen (aus Ligroin). F: 32°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol η-Phenoxy-heptylamin (S. 174).

δ-Phenoxy-α-äthyl-n-valeriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure auf 140—200° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2138). — Nadeln. F: 63°. Kp: 322—323° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

δ-Phenoxy-α-äthyl-n-valeriansäure-nitril $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von δ-Phenoxy-α-äthyl-n-valeriansäure mit Bleirhodanid auf 200—220° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2138). — Öl. Kp: 315—317° (Zers.).

δ-Phenoxy-α-propyl-n-valeriansäure $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Propyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure auf 180—200° (GRANGER, *B.* **28**, 1201). — Krystalle. F: 53—54°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

δ-Phenoxy-α-propyl-n-valeriansäure-nitril $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Phenoxy-α-propyl-n-valeriansäure mit Bleirhodanid (GRANGER, *B.* **28**, 1202). — Gelbes Öl. Kp: 318—322°. — Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol wird ε-Phenoxy-β-propyl-n-amylamin gebildet.

β-Chlor-α-phenoxy-acrylsäure $C_9H_7O_3Cl = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CHCl)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von 1 Tl. mucophenoxychlorsaurem Kalium (S. 171) mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser (SAWYER, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **29**, 245). — Nadeln (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $KC_9H_6O_3Cl$. Tafeln (aus Wasser). — $AgC_9H_6O_3Cl$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_9H_6O_3Cl)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba(C_9H_6O_3Cl)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei.

β-Brom-α-phenoxy-acrylsäure $C_9H_7O_3Br = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CHBr)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen der heißen Lösungen von 1 Tl. mucophenoxybromsaurem Kalium in 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Kaliumhydroxyd in 1 Tl. Wasser (HILL, STEVENS, *Am.* **6**, 190). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol,

Äther, löslich in warmem Benzol, Chloroform, weniger in CS_2 und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $KC_9H_6O_3Br$. Tafeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $AgC_9H_6O_3Br$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_9H_6O_3Br)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_3Br)_2 + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

β-Phenoxy-crotonsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der β-Chlor-isocrotonsäure mit trocknem Natriumphenolat auf 130—140° (AUTENRIETH, *A.* **254**, 240). Entsteht auch aus dem Natriumsalz der β-Chlor-crotonsäure und Natriumphenolat beim Erhitzen über 180° (A.). Aus dem Äthylester durch Verseifung (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (Zers.) (A.), 155° (R., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (A.; R., W.) und Chloroform (A.), sehr schwer in kaltem Petroläther (A.) und Wasser (A.; R., W.). — Wird durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt in CO_2 und β-Phenoxy-propylen zersetzt (A.; R., W.). Beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure wird Phenol abgespalten (A.). Liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure CO_2, Aceton und Phenol (R., W.). — $AgC_{10}H_9O_3$. Weiße Fällung. Unlöslich in Wasser; bräunt sich beim Erhitzen auf 100° (R., W.).

β-Phenoxy-crotonsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-crotonsäure-äthylester oder β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester und Natriumphenolat in der Wärme (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1186, 1189, 1190). — Öl. Kp_{14}: 147° bis 148°; Kp_{18}: 152°. D_{21}^{21}: 1,0726.

β-Phenoxy-β-n-amyl-acrylsäure-nitril $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot C([CH_2]_4 \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-nitril und Natriumphenolat bei 120° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 532). — Öl. Kp_{15}: 175—178°. D_4^0: 0,9841. — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade Methyl-n-amyl-keton und Phenol.

β-Phenoxy-β-n-hexyl-acrylsäure-amid $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot C([CH_2]_5 \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Hexyl-propiolsäure-amid und Natriumphenolat bei 140° (M., L., *C. r.* **142**, 895; *Bl.* [3] **35**, 537). — Braunes Öl. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Aceton. — Wird durch 10%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Methyl-n-hexyl-keton und Phenol gespalten.

α-Oxy-ε-phenoxy-pentan-γ-carbonsäure, γ-Phenoxy-α-[β-oxy-äthyl]-buttersäure $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure mit Eisessig-Chlorwasserstoff auf 130° (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 170). — Prismen (aus Benzol). F: 112°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Ligroin, wenig in Benzol, mäßig löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{15}O_4$. Krystalle (aus Wasser). Mäßig löslich in heißem Wasser.

α.ε-Diphenoxy-pentan-γ-carbonsäure, Bis-[β-phenoxy-äthyl]-essigsäure $C_{18}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure auf 180° (B., H., P., *Soc.* **69** 169; P., *Soc.* **69**, 1502). — Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88° (B., H., P.), 88° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol, schwer in kaltem Ligroin und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (B., H., P.). — $AgC_{18}H_{19}O_4$ (P.).

β-Chlor-γ-oxy-α-phenoxy-crotonsäure $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CCl \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2507) entsteht, wenn man Mucophenoxychlorsäure-bromid mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert; löst man das Lacton in heißer Kalilauge und versetzt die abgekühlte Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure aus (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 296). — Prismen. Schmilzt gegen 76°, dabei in das Lacton übergehend. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol, weniger in CS_2 und Ligroin, schwer in Wasser. — Geht beim Erwärmen in wäßr. Lösung in das Lacton über. — $Ba(C_{10}H_8O_4Cl)_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Brom-γ-oxy-α-phenoxy-crotonsäure $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CBr \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2507) entsteht, wenn man Mucophenoxybromsäure-bromid durch Zinkstaub und Essigsäure reduziert; löst man das Lacton in heißer Kalilauge und versetzt die abgekühlte Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure aus (H., C., *Am.* **16**, 293). — Prismen (aus Chloroform). Schmilzt gegen 98°, dabei in das Lacton übergehend. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin, heißem Chloroform, Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erwärmen in wäßr. Lösung in das Lacton über. — $Ba(C_{10}H_8O_4Br)_2 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Phenoxymalonsäure-diäthylester, Phenyläthertartronsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 g Natrium in 35 ccm Alkohol erst mit 9,4 g Phenol und dann mit 24 g Brom-malonsäure-diäthylester (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3001). — Öl. Kp_{60}: 230—240°.

[β-Phenoxy-äthyl]-malonsäure $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 13 g Malonester, Natriumäthylat (aus 2 g Natrium und 25 g absol. Alkohol) und 14 g [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther beim Erhitzen auf dem Wasserbade; man verseift mit alkoh. Kali (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 167; E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* **40**, 107). — Nädelchen (aus Xylol). F: 142° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, leicht in Äther und heißem Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin (B., H., P.). — Gibt mit Brom im Tageslicht [β-Phenoxy-äthyl]-brom-malonsäure (F., BL.).

[β-Phenoxy-äthyl]-brommalonsäure $C_{11}H_{11}O_5Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die äther. Lösung von [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäure im Tageslicht (E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* **40**, 107). — Krystalle (aus Benzol). F: 148° (korr.) (Zers.). Löst sich in ca. 50 Tln. siedendem Benzol; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Petroläther und Ligroin. — Spaltet bei 150—155° CO_2 ab unter Bildung von α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure.

[γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Kochen von [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther mit Malonsäurediäthylester und einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol (GABRIEL, *B.* **25**, 417; FUNK, *B.* **26**, 2569; GRANGER, *B.* **28**, 1199; GÜNTHER, *B.* **31**, 2136); man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge (GA.). — Blätter (aus Wasser). Sintert unterhalb 70° und schmilzt zwischen 75° und 80° zu einer trüben Flüssigkeit, die zwischen 90° und 95° klar wird (GA.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

[γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln. F: 30° (GR., *B.* **28**, 1200), 32° (F., *B.* **26**, 2569). Kp_{140}: 265—266° (F.), 271° (Zers.) (GR.); Kp_{20}: 216—219° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2136). — Gibt mit Propyljodid und Natrium in Propylalkohol Propyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester (GR.).

[γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-mononitril, δ-Phenoxy-α-cyan-valeriansäure $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-äthylester-nitril (s. u.) mit alkoh. Kali (GRANGER, *B.* **30**, 1057). — Weiße Masse. F: 62—67°. Sehr leicht löslich. — Gibt bei 200° δ-Phenoxy-valeriansäure-nitril.

[γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-äthylester-nitril $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Cyanessigester mit [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat in absol. Alkohol (GR., *B.* **30**, 1056). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter 15 mm Druck.

Methyl-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure, α-[β-Phenoxy-äthyl]-isobernsteinsäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 171). — Prismen (aus Benzol). F: 125° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Benzol, Alkohol, Äther; schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Methyl-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isobernsteinsäurediäthylesters und [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther oder [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in der Wärme (B., H., P., *Soc.* **69**, 171). — Flüssig. Kp_{45}: 230°.

Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure, α-[γ-Phenoxy-propyl]-isobernsteinsäure $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben kleinen Mengen der Verbindung $C_9H_{10}O$ (s. u.) bei der Verseifung des Diäthylesters (s. u.) durch methylalkoholisches Kali (FUNK, *B.* **26**, 2571). — Blättchen (aus Wasser). F: 118° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln. — Beginnt bei 111° in CO_2 und δ-Phenoxy-α-methyl-n-valeriansäure zu zerfallen. — $Ag_2C_{13}H_{14}O_5$. Mikroskopische Nadeln. Wird durch Licht leicht zersetzt.

Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von 0,7 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol mit 5 g Isobernsteinsäurediäthylester und 5 g [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther (F., *B.* **26**, 2569). Bei kurzem Erwärmen von [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester mit einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol und 31,5 g Methyljodid (F.). — Flüssig. Kp_{180}: 268—270°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge und verdünntem Methylalkohol Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure und die Verbindung $C_9H_{10}O$ (s. u.).

Verbindung $C_9H_{10}O$. *B.* Neben Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure beim Kochen von Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (FUNK, *B.* **26**, 2570). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 48°.

Äthyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure $C_{14}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (S. 169) mit alkoh. Kali (GÜNTHER

B. **31**, 2137). — Nadeln (aus Äther). F: 89—90°. — Liefert beim Erhitzen auf 140—200° δ-Phenoxy-α-äthyl-n-valeriansäure. — **Kupfersalz.** Hellgrüner, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 231—233° unter Zersetzung.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester, Natriumäthylat in Alkohol und Äthyljodid beim Kochen (G., *B.* **31**, 2136). — Öl von glycerinähnlicher Konsistenz. Kp_{23}: 228°.

Propyl-[γ-phenoxy-propyl]-malonsäure $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim 10-stdg. Erhitzen von 10 g Natrium, gelöst in 250 ccm Propylalkohol, mit 120 g [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester und 66 g Propyljodid auf dem Wasserbade (GRANGER, *B.* **28**, 1198, 1200, 1201). Ferner beim 9-stdg. Kochen von 2 g Natrium, gelöst in 40 ccm Propylalkohol, mit 15,4 g Propylmalonsäure-diäthylester und 19 g [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther (G.). Beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge erhält man die freie Säure. — Krystalle. F: 104—106,5° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $CaC_{15}H_{18}O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Mäßig löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Zähflüssiges, nicht erstarrendes Öl. Kp_{100}: 282—283° (GR., *B.* **28**, 1198, 1200).

α-[β-Phenoxy-äthyl]-α'-isopropyl-glutarsäure $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-[β-Phenoxy-äthyl]-α'-isopropyl-α-carboxy-glutarsäure auf 180—190° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1505). — Warzen (aus Ligroin). F: 90—93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenoxymaleinsäure $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man destilliert Phenoxy-fumarsäure im Vakuum und krystallisiert das Destillat aus heißem Wasser um RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1122). — Farblose Nadeln. F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Bleiacetat ein in Nadeln krystallisierendes **Bleisalz.**

Phenoxy-chlormaleinsäure $C_{10}H_7O_5Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO_2H):CCl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Mucophenoxychlorsäure (S. 170—171) mit Ag_2O und Wasser (SAWYER, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **29**, 247). Beim Kochen von Mucophenoxychlorsäureoxim (S. 171) mit 20 Tln. Wasser (S.). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Verliert das Wasser über H_2SO_4 und schmilzt dann zwischen 115—122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Ligroin, schwer in CS_2. — Geht bei der Sublimation im CO_2-Strom in das Anhydrid (Syst. No. 2529) über. — $Ag_2C_{10}H_5O_5Cl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_5O_5Cl + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei.

Phenoxy-brommaleinsäure $C_{10}H_7O_5Br = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO_2H):CBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Mucophenoxybromsäure mit Ag_2O (HILL, STEVENS, *Am.* **6**, 193). — Nadeln. F: 103—104°. — $Ag_2C_{10}H_5O_5Br$. Tafeln (aus Wasser).

Phenoxyfumarsäure $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester und Natriumphenolat (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1121). Ferner aus Chlorfumarsäure-diäthylester und Natriumphenolat (RU., B., *Soc.* **77**, 1123; RAP, *G.* **32** II, 55). Man verseift mit alkoh. Kalilauge (RU., B.). — Gelbliche Platten (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure entsteht Chromon-carbonsäure-(2) $C_6H_4<\begin{matrix} O—C \cdot CO_2H \\ CO—CH \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (RU., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1184).

Phenoxyfumarsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{14}: 183—184°; D_{23}^{23}: 1,1274 (RU., B., *Soc.* **77**, 1121).

Phenoxyfumarsäure-diamid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CO \cdot NH_2):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenoxyfumarsäure-diäthylester beim Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak (RU., B., *Soc.* **77**, 1122). — Prismen (aus Wasser). F: 235°. Schwer löslich in Alkohol.

Weinsäure-diphenylester $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus weinsaurem Kalium und Phenol durch $POCl_3$ (KREIS, D. R. P. 101860; *Frdl.* **5**, 927). — Nadeln. F: 101—102°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leicht in Äther und Glycerin. Verflüchtigt sich beim Erhitzen unter partieller Zersetzung.

Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei zweimaligem Behandeln von Malonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat und [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in der Wärme (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 169). Ferner aus β,β-Dimethyl-α-carboxy-glutarsäure-triäthylester beim Behandeln mit Natriumäthylat und [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther (P., *Soc.* **69**, 1467, 1500). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 150° (Zers.) (B., H., P.). Sehr leicht löslich in Essigsäure.

mäßig in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (B., H., P.). — $Ag_2C_{19}H_{18}O_6$. Niederschlag (P.).

Citronensäure-triphenylester $C_{24}H_{20}O_7 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus trocknem Trinatriumcitrat, Phenol und $POCl_3$ auf dem Wasserbade (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 470). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem absol. Alkohol.

α-[β-Phenoxy-äthyl]-α'-isopropyl-α-carboxy-glutarsäure $C_{17}H_{22}O_7 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Natrium in absol. Alkohol mit α-Isopropyl-α'-carboxy-glutarsäure-triäthylester und [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther, erhitzt auf dem Wasserbade und kocht das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **69**, 1504). — Krusten (aus Äther). F: 179—180° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Diphenoxyessigsäure, Glyoxylsäure-diphenylacetal $C_{14}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim 10—14-stdg. Kochen von 50 g Phenol und 12 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 45 g Dichloressigsäure-äthylester (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2795). — Nädelchen (aus Eisessig + Wasser). F: 91°. Meist leicht löslich, weniger löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroin. — $AgC_{14}H_{11}O_4$. Niederschlag.

Diphenoxyessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Hellgelbes Öl. Kp_{53}: 240°; Kp_{41}: 229°; Kp_{28}: 208° (A., H., *B.* **27**, 2795).

Diphenoxyessigsäure-amid $C_{14}H_{13}O_3N = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenoxy-essigsäure-äthylester beim Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak (A., H., *B.* **27**, 2797). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser, Ligroin und Xylol. Kryoskopisches Verhalten in Benzol-Lösung: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45.

Diphenoxymalonsäure, Mesoxalsäure-diphenylacetal $C_{15}H_{12}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3005). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Abspaltung von CO_2 bei 173°.

Diphenoxymalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 Natrium in 30 ccm absol. Alkohol mit 9 g Phenol und darauf mit 16 g Dibrommalonsäure-diäthylester und erhitzt am Rückflußkühler (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3004). — Öl. Kp_{60}: 250—260°.

α.α-Diphenoxy-bernsteinsäure-diäthylester $C_{20}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Phenoxy-fumarsäure-diäthylester bei der Einw. von Natriumphenolat auf Acetylendicarbonsäure-diäthylester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 232—233°.

Phenoxy-formyl-essigsäure-äthylester bezw. **β-Oxy-α-phenoxy-acrylsäure-äthylester** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot O \cdot C[:CH(OH)] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Kondensation von Phenoxy-essigsäure-äthylester und Ameisensäure-äthylester in wasserfreiem Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (JOHNSON, HEYL, *Am.* **37**, 636) oder metallischem Natrium (J., GUEST, *Am.* **42**, 285); es liefert beim Ansäuern der wäßr. Lösung mit Schwefelsäure den Äthylester. — Dickes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Das Natriumsalz gibt mit Thioharnstoff in Natriumäthylatlösung 5-Phenoxy-4-oxo-2-thio-pyrimidintetrahydrid

$C_6H_5 \cdot O \cdot HC {<}{\substack{CO \cdot NH \\ CH : N}}{>} CS$ (Syst No 3636) (J., G.), mit S-Äthyl-isothioharnstoff in wäßr. Lösung 5-Phenoxy-2-äthylmercapto-4-oxo-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3636) (J., H.). — $NaC_{11}H_{11}O_4$. Krystalle (J., H.).

α-Methyl-α-[β-phenoxy-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 4 g Natrium in 50 g Alkohol, fügt ein Gemisch von 25 g α-Methyl-acetessigester und 35 g [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 173). — Dickflüssig. Kp_{40}: 185°.

β-Chlor-α-phenoxy-β-formyl-acrylsäure, Mucophenoxychlorsäure $C_{10}H_7O_4Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C(:CCl \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 13,2 g Mucochlorsäure (Bd. III,

S. 727) in ein auf 10° gehaltenes Gemisch von 17.6 g Kali, 25 g Wasser und 25 g Phenol (SAWYER, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **29**, 242). — Tafeln (aus Wasser). F: 91°. Schwer löslich in CS_2, Ligroin und heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Ag_2O und Wasser Phenoxy-chlormaleinsäure. Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge entsteht β-Chlor-α-phenoxy-acrylsäure und Ameisensäure. — $KC_{10}H_6O_4Cl + H_2O$. Täfelchen. — $AgC_{10}H_6O_4Cl$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_4Cl)_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Mucophenoxychlorsäure-oxim $C_{10}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CCl\cdot CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucophenoxychlorsäure und Hydroxylamin in Methylalkohol (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 306). — Nadeln. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 112—125°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Äther.

Mucophenoxychlorsäure-methylester $C_{11}H_9O_4Cl = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CCl\cdot CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus mucophenoxychlorsaurem Silber und Methyljodid (WIDTSOE, *Am.* **19**, 638). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59°.

Mucophenoxychlorsäure-methylester-oxim $C_{11}H_{10}O_4NCl = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CCl\cdot CH:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxims und Methyljodid (WIDTSOE, *Am.* **19**, 637, 638). Aus Mucophenoxychlorsäure-methylester (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (W.). — Nadeln. Schmilzt beim langsamen Erhitzen zwischen 156° und 160°, beim raschen Erhitzen zwischen 162° und 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Chloroform, leicht in heißem Benzol.

Mucophenoxychlorsäure-bromid $C_{10}H_6O_3ClBr = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CCl\cdot CHO)\cdot COBr$. *B.* Aus Mucophenoxychlorsäure und PBr_3 (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 295). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Lacton der β-Chlor-γ-oxy-α-phenoxy-α-propylen-α-carbonsäure (Syst. No. 2507).

β-Brom-α-phenoxy-β-formyl-acrylsäure, Mucophenoxybromsäure $C_{10}H_7O_4Br = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 20 g Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) in eine Lösung von 25 g Phenol und 17.5 g Kaliumhydroxyd in 30 g Wasser (HILL, STEVENS, *Am.* **6**, 188). — Prismen (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, löslich in heißem Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Die wäßr. Lösung reduziert Silberoxyd in der Wärme unter Bildung von Phenoxy-brommaleinsäure. Gibt mit wäßr. Kalilauge in der Wärme β-Brom-α-phenoxy-acrylsäure und Ameisensäure. — $KC_{10}H_6O_4Br$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_4Br)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

Mucophenoxybromsäure-oxim $C_{10}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucophenoxybromsäure und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 306; WIDTSOE, *Am.* **19**, 631). — Nadeln. Schmilzt zwischen 120° und 135° unter Zersetzung (H., C.). Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther (H., C.). — $AgC_{10}H_7O_4NBr$. Amorph. Löslich in Alkohol (W.).

Mucophenoxybromsäure-semicarbazon $C_{11}H_{10}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus mucophenoxybromsaurem Kalium und salzsaurem Semicarbazid in kalter wäßr. Lösung (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1013). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in absol. Alkohol, fast unlöslich in siedendem Chloroform, Aceton und Benzol.

Mucophenoxybromsäure-methylester $C_{11}H_9O_4Br = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus mucophenoxybromsaurem Silber und Methyljodid (WIDTSOE, *Am.* **19**, 632). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. — Wird durch Licht zersetzt.

Mucophenoxybromsäure-methylester-oxim $C_{11}H_{10}O_4NBr = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CH:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Mucophenoxybromsäureoxims (WIDTSOE, *Am.* **19**, 631). Aus Mucophenoxybromsäure-methylester und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (W.). — Krystalle. Schmilzt beim langsamen Erhitzen zwischen 150—165°, beim raschen Erhitzen bei 168—170°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroin, schwer löslich in Äther, Methylalkohol, Chloroform, leichter in heißem Aceton, Eisessig und Benzol.

Mucophenoxybromsäure-äthylester-oxim $C_{12}H_{12}O_4NBr = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CH:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mucophenoxybromsäure-oxim mit absol. Alkohol und Salzsäure (W., *Am.* **19**. 634). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des Mucophenoxybromsäure-oxims (W.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, Chloroform, Eisessig; sehr wenig in siedendem Ligroin.

Mucophenoxybromsäure-bromid $C_{10}H_6O_3Br_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C(:CBr\cdot CHO)\cdot COBr$. *B.* Aus Mucophenoxybromsäure und PBr_3 bei 100° (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Lacton der β-Brom-γ-oxy-α-phenoxy-α-propylen-α-carbonsäure (Syst. No. 2507).

Phenolglykuronsäure $C_{12}H_{14}O_7$ =

$$C_6H_5\cdot O\cdot \overset{O\text{———————}}{CH}\text{—}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{—}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{—}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{—}\underset{H}{C}\text{—}CO_2H$$

B. Findet sich im Harn von Kaninchen, denen Phenol eingegeben wurde (KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* 30, 484; *Z. B.* 27, 246; *J. Th.* 1890, 206; *B.* 24 Ref., 915), desgleichen im Harn von Hammeln nach Eingabe von Phenol (SALKOWSKI, NEUBERG, *Bio. Z.* 2, 309). Bildung von Phenolglykuronsäure erfolgt wahrscheinlich bei Durchblutung der Leber mit phenolhaltigem Blut (EMBDEN, *B. Ph. P.* 2, 591). Phenolglykuronsäure entsteht aus Kaliumphenolat und Acetobromglykuronsäurelacton (NEU., NEIMANN, *H.* 44, 123). — Farblose prismatische Nadeln. F: 150—151° (NEU., NEI.). Sublimierbar (K.). Löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (NEU., NEI.). $[\alpha]_D^{17}$: —83,3° (c = 3,00) (NEU., NEI.). — Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEU., *Bio. Z.* 17, 276. Phenolglykuronsäure reduziert erst nach dem Kochen mit Mineralsäuren (NEU., NEI.). Wird durch Emulsin und Kefirlactase gespalten (S., NEU.; NEU., NEI.).

d) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Amino-alkoholen und Amino-carbonsäuren.

[β-Amino-äthyl]-phenyl-äther, β-Phenoxy-äthylamin $C_8H_{11}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther bei 100—120°, neben kleineren Mengen Bis-[β-phenoxy-äthyl]-amin (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 810; MARCKWALD, CHAIN, *B.* 34, 1156). Beim Kochen von 1 Tl. N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalamidsäure mit 5—6 Tln. konz. Salzsäure (CHR. SCHMIDT, *B.* 22, 3256). Beim Erhitzen von o-Carboxy-benzolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthyl]-amid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ mit konz. Salzsäure (ECKENROTH, KÖRPPEN, *B.* 30, 1268). — Öl. Kp_{755}: 228° bis 229° (SCHREIBER, *B.* 24, 189). Löslich in Äther (CHR. SCHM.) und Wasser (SCHR.). — Zieht CO_2 an unter Bildung eines krystallisierten Carbonates (CHR. SCHM.; SCHR.). — $C_8H_{11}ON + HCl$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (CHR. SCHM.). — $C_8H_{11}ON + HBr$. F: 192—193°. Leicht löslich in Wasser (M., CH.). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nädelchen (CHR. SCHM.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

[β-Dimethylamino-äthyl]-phenyl-äther, Dimethyl-[β-phenoxy-äthyl]-amin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Phenol und Natriumäthylat in Alkohol auf 120° (KNORR, *B.* 38, 3146). — Öl. Kp_{750}: 232° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — $C_{10}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbrote Blättchen (aus Wasser). F: 124—125°.

Bis-[β-phenoxy-äthyl]-amin $C_{16}H_{19}O_2N = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther mit alkoh. Ammoniak auf 100—120°; man erhält die freie Base durch Erwärmen des Salzes mit Natronlauge (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 243; GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 810). — Dickflüssiges Öl. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entsteht salzsaures Morpholin (Syst. No. 4190) (MARCKWALD, CHAIN, D. R. P. 120047; *C.* 1901 I, 1074). Bis-[β-phenoxy-äthyl]-amin geht beim 6-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 150° in Bis-[β-brom-äthyl]-amin über (G., E.). — $C_{16}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). — $C_{16}H_{19}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 216° (Braunfärbung) (W.). — Nitrat. Nadeln. F: 197°. Schwer löslich in Wasser (W.).

[β-Acetamino-äthyl]-phenyl-äther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem [β-Amino-äthyl]-phenyl-äther, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade (SCHREIBER, *B.* 24, 189). — Krystalle. F: 76°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

[γ-Amino-propyl]-phenyl-äther, γ-Phenoxy-propylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalamidsäure mit 5—6 Tln. konz. Salzsäure (LOHMANN, *B.* 24, 2634). Entsteht in kleiner Menge neben Bis-[γ-phenoxy-propyl]-amin beim Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit alkoh. Ammoniak auf 100° (L.). — Öl. Kp_{766}: 241—242°. Zieht CO_2 an unter Bildung krystallinischer Krusten. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Blättchen. F: 166°. — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. — Pikrat s. Syst. No. 523.

[γ-Dimethylamino-propyl]-phenyl-äther, Dimethyl-[γ-phenoxy-propyl]-amin $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit 33%iger wäßr. Dimethylaminlösung und Alkohol auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1423). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{758}: 249—250° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — Wird von konz. Salzsäure bei 170—180° in Phenol und Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-amin gespalten. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis-[γ-phenoxy-propyl]-amin $C_{18}H_{23}O_2N = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NH$.* *B.* Beim Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit alkoh. Ammoniak auf 100°, neben wenig [γ-Amino-propyl]-phenyl-äther (LOHMANN, *B.* **24**, 2637). — Öl. Siedet oberhalb 300°. — $C_{18}H_{23}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Sehr wenig löslich in Wasser.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [γ-Phenoxy-propyl]-amin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (LOHMANN, *B.* **24**, 2635). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°.

[γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $C_{15}H_{21}ON_2Br = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin und Bromcyan, zuletzt auf dem Wasserbade, neben N-Cyan-piperidin und [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther (v. BRAUN, *B.* **42**, 2041). — Nicht rein erhalten. — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 105—107° entsteht [γ-Brom-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid; beim Erhitzen über 110° wird hauptsächlich bromwasserstoffsaures [γ-Brom-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-amin gebildet. Beim Erhitzen mit Natriumphenolat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade erhält man [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-phenoxy-n-amyl]-cyanamid. Beim Kochen mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-cyan-n-amyl]-cyanamid. [γ-Phenoxy-propyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid gibt mit Anilin auf dem Wasserbade N-[Phenoxy-propyl]-N'-phenyl-N-cyan-pentamethylendiamin; reagiert analog mit Methylanilin und Piperidin.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-N-cyan-ε-amino-n-capronsäure $C_{16}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CN$ durch Verseifung mit wäßr.-alkoh. Alkali (v. BRAUN, *B.* **42**, 2047). — F: 131°. Leicht löslich in warmem, weniger leicht in kaltem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-N-cyan-ε-amino-n-capronsäure-nitril, [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-cyan-n-amyl]-cyanamid $C_{16}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CN$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid und Kaliumcyanid in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (v. BRAUN, *B.* **42**, 2047). — Nicht ganz rein erhalten.

N-Nitroso-bis-[γ-phenoxy-propyl]-amin $C_{18}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Aus salzsaurem Bis-[γ-phenoxy-propyl]-amin und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (LOHMANN, *B.* **24**, 2638). — Blättchen (aus Alkohol). F: 60—61°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

[δ-Amino-butyl]-phenyl-äther, δ-Phenoxy-butylamin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Phenoxy-buttersäure-nitril mit Natrium und absol. Alkohol (GABRIEL, *B.* **24**, 3231; **42**, 1252). — Öl. Kp: 254—257° (G., *B.* **24**, 3232). — Oxalat $C_{10}H_{15}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Tafeln. F: 174°; sehr wenig löslich in Wasser (ALBERT, *B.* **42**, 548).

[ε-Amino-n-amyl]-phenyl-äther, ε-Phenoxy-n-amylamin $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von δ-Phenoxy-n-valeriansäure-nitril mit Natrium und absol. Alkohol (GABRIEL, *B.* **25**, 419). — Flüssig; erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blättrigen, bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse. Kp: 274—275°. Schwer löslich in Wasser. — Zieht CO_2 an unter Bildung eines krystallinischen Carbonates. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird ε-Chlor-n-amylamin gebildet. — $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Nadeln. F: 138—140°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

[γ-Phenoxy-propyl]-[ε-phenoxy-n-amyl]-cyanamid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid und Natriumphenolat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **42**, 2044). — Krystallmasse. F: 36°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in [γ-Brom-propyl]-[ε-brom-amyl]-cyanamid übergeführt; erst bei ca. 130° findet partielle Verseifung der Cyangruppe statt.

[ζ-Amino-n-hexyl]-phenyl-äther, ζ-Phenoxy-n-hexylamin $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von ε-Phenoxy-n-capronsäure-nitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3086). — Schwach basisch riechendes Öl, das in Eis zu einer bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Kp_{15}: 167—169°. — Nimmt in alkal. Lösung leicht CO_2 auf unter Bildung der N-[ζ-Phenoxy-n-hexyl]-carbamidsäure. — $C_{12}H_{19}ON + HCl$. Prismen. F: 140°. — $2C_{12}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Kryställchen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 191°, ist bei 199° geschmolzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

N-[ζ-Phenoxy-n-hexyl]-carbamidsäure $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Die Alkalisalze entstehen durch Einw. von Kohlendioxyd auf alkal. Lösungen von ζ-Phenoxy-n-hexylamin (v. B., St., *B.* **38**, 3087). — $NaC_{13}H_{18}O_3N$. Blättchen. Schmilzt bei 80° unter Entwicklung von CO_2.

[ε-Amino-δ-methyl-n-amyl]-phenyl-äther, ε-Phenoxy-β-methyl-n-amylamin $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von δ-Phenoxy-α-methyl-n-valeriansäure-nitril mit Natrium und absol. Alkohol (Funk, *B.* **26**, 2572). — Öl. — Zieht CO_2 an. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 180° ε-Chlor-α-amino-β-methylpentan. — $C_{12}H_{19}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 88°. — $2C_{12}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich in der Hitze. — Pikrat s. Syst. No. 523.

[η-Amino-n-heptyl]-phenyl-äther, η-Phenoxy-n-heptylamin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril der ζ-Phenoxy-önanthsäure durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (v. Braun, Müller, *B.* **39**, 4114). — F: 32—34°. Kp_{11}: 185°. — Zieht an der Luft CO_2 und Wasser an. Beim Einleiten von CO_2 in die mit Natronlauge versetzte Lösung entsteht das η-Phenoxy-n-heptylaminsalz der N-[η-Phenoxy-n-heptyl]-carbamidsäure. — $C_{13}H_{21}ON + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol-Äther). F: 125—127°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Beginnt sich bei 200° zu schwärzen, ist bei 210° geschmolzen. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

N-[η-Phenoxy-n-heptyl]-carbamidsäure $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das Salz des η-Phenoxy-n-heptylamins entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in die mit Natronlauge versetzte Lösung des Amins (v. B., M., *B.* **39**, 4115). — Salz des η-Phenoxy-n-heptylamins $C_{13}H_{21}ON + C_{14}H_{21}O_3N$. Weißes Pulver. Schmilzt unscharf zwischen 90—98° fast ohne Gasentwicklung; zersetzt sich bei 120° unter starker Gasentwicklung.

[ε-Amino-δ-äthyl-n-amyl]-phenyl-äther, ε-Phenoxy-β-äthyl-n-amylamin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von δ-Phenoxy-α-äthyl-n-valeriansäure-nitril mit Natrium und absol. Alkohol (Günther, *B.* **31**, 2139). — Nur als Pikrat (Syst. No. 523) isoliert.

[ε-Amino-δ-propyl-n-amyl]-phenyl-äther, ε-Phenoxy-β-propyl-n-amylamin $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von δ-Phenoxy-α-propyl-n-valeriansäure-nitril mit Natrium und absol. Alkohol (Granger, *B.* **28**, 1202). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht salzsaures [ε-Chlor-β-propyl-n-amyl]-amin. — $2C_{14}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellockergelbe Nädelchen. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Diäthylaminoessigsäure-phenylester, Diäthylglycin-phenylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure-phenylester unter Eiskühlung (Einhorn, D. R. P. 105346; *Frdl.* **5**, 727; E., Hütz, *Ar.* **240**, 633). — Dickflüssiges Öl. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Essigester). F: 165° (E.; E., H.). — Bromwasserstoffsaures Salz. Blättchen (aus Alkohol + Essigester). F: 189° (E.; E., H.).

γ-Phenoxy-α-amino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure und der fünffachen Menge 25%igem wäßr. Ammoniak bei 4—5-tägigem Stehen oder bei 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (E. Fischer, Blumenthal, *B.* **40**, 108). — Nadeln (aus Wasser). F: 233° (korr.) (Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, Alkohol, Essigester, Chloroform, Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure Phenol und bromwasserstoffsaures α-Amino-butyrolacton (Syst. No. 2643).

e) Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Säuren.

Schwefligsäure-monophenylester, Phenylschweflige Säure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Überleiten von trocknem SO_2 über getrocknetes Natriumphenolat unter Kühlung (Schall, Uhl, *B.* **25**, 1875; Sch., *J. pr.* [2] **48**,

243). — $NaC_6H_5O_3S$. Hygroskopisches Pulver. Löslich in Wasser, kaum in Alkohol; zersetzt sich bei 130—190° unter Abspaltung von SO_2 (SCH.). Bei der Einw. von Salzsäure entstehen Phenol, SO_2 und NaCl (SCH.). Methyljodid liefert bei 190° Methansulfonsäurephenylester und Anisol (SCH.). Mit Phosgen entsteht bei 180° Diphenylcarbonat (SCH., U.). Beim Erhitzen mit Jodoform auf 180° wird Rubbadin (s. u.) gebildet (SCH., U.). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid entsteht Phenylbenzyläther (SCH., U.).

Rubbadin $C_{44}H_{32}O_8S_4$. *B.* Man erhitzt 3 Mol.-Gew. der Natriumverbindung des Schwefligsäure-monophenylesters mit 1 Mol.-Gew. Jodoform im geschlossenen Rohr auf 180°, behandelt das Produkt zunächst mit $NaHSO_3$, destilliert es dann im Dampfstrom, kocht den Rückstand mit Benzol aus und krystallisiert ihn dann aus verd. Alkohol um (SCHALL, UHL, *B.* **25**, 1877). — Rote bis schwarzbraune mikroskopische Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Sintert bei etwa 145° und beginnt bei 160°, sich zu zersetzen. 100 ccm absol. Alkohol lösen bei 20° 34,2 g Rubbadin. Leicht löslich in Essigester und Phenol, weniger in heißem Eisessig und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, CS_2, Ligroin, Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge und Ammoniak mit bordeauxroter Farbe. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder Eisessig entsteht die Verbindung $C_{44}H_{34}O_8S_3$ (s. u.). Beim Schmelzen mit NaOH entstehen eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_3S$ (S. 176), Phenol und Salicylsäure. Bei der Destillation von Rubbadin mit Zinkstaub wird Phenol gebildet. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° entstehen die Verbindung $C_{32}H_{20}O_8S_2$ (s. u.), Phenol und H_2S. Konz. stickoxydfreie Salpetersäure gibt mit Rubbadin in Eisessig unter Eiskühlung die Verbindung $C_{44}H_{26}O_8S_3(NO_2)_6$ (s. u.). Rubbadin liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat (s. u.).

Dimethylrubbadin $C_{46}H_{36}O_8S_4 = C_{44}H_{30}O_8S_4(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Rubbadin in alkoh. Kalilauge mit Methyljodid auf dem Wasserbade (SCH., U., *B.* **25**, 1884). — Dunkelrotbraunes Pulver. Sintert bei 147° und zersetzt sich oberhalb 210°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und CS_2.

Diacetylrubbadin $C_{48}H_{36}O_{10}S_4 = C_{44}H_{30}O_8S_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Rubbadin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCH., U., *B.* **25**, 1881). — Graugelbes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Chloroform + Ligroin). Sintert bei 155° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in kaltem Chloroform und warmem Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther, CS_2 und Ligroin. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht eine in Alkohol lösliche Verbindung $C_{24}H_{16}S_2O_6(C_2H_5O)_2$ (?) und eine darin unlösliche Verbindung $C_{20}H_{16}S_2O_2(C_2H_3O)_2$ (?).

Hexabromdiacetylrubbadin $C_{48}H_{30}O_{10}Br_6S_4 = C_{44}H_{24}O_8Br_6S_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diacetylrubbadin und Brom in Chloroform-Lösung unter Eiswasserkühlung (SCH., U., *B.* **25**, 1883). — Rotbraunes krystallinisches Pulver (aus Essigester + Ligroin). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, kaltem Alkohol und Eisessig.

Verbindung $C_{44}H_{34}O_8S_3$. *B.* Bei der Reduktion von Rubbadin in Natronlauge oder Eisessig mit Zinkstaub (SCHALL, UHL, *B.* **25**, 1884). — Blaßrote Flocken (aus Essigester + Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Aceton, warmem Amylalkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, CS_2 und Benzol.

Verbindung $C_{44}H_{26}O_{20}N_6S_3 = C_{44}H_{26}O_8S_3(NO_2)_6$. *B.* Beim Eintragen von stickoxydfreier konz. Salpetersäure in eine sehr verdünnte, mit Eis gekühlte Lösung von Rubbadin in Eisessig (SCH., U., *B.* **25**, 1886). — Rotes krystallinisches Pulver (aus Essigester + Ligroin). Leicht löslich in Essigester und Aceton, mäßig in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, CS_2, Ligroin und Benzol. Zersetzt sich bei 203°. — Reduktionsmittel erzeugen die Verbindung $C_{44}H_{28}O_8S_2(NO_2)_4(NH_2)_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{44}H_{32}O_{16}N_6S_2 = C_{44}H_{28}O_8S_2(NO_2)_4(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion der Verbindung $C_{44}H_{26}O_8S_3(NO_2)_6$ (SCH., U., *B.* **25**, 1887). — Schwarzes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Phenol + Äther). Zersetzt sich oberhalb 290°.

Verbindung $C_{48}H_{36}O_{18}N_6S_2 = C_{44}H_{26}O_8S_2(NO_2)_4(NH_2)_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{44}H_{28}O_8S_2(NO_2)_4(NH_2)_2$ und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCH., U., *B.* **25**, 1888). — Schwarzbraunes Pulver (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 245°. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig und in siedendem Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, CS_2.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_8S_2$. *B.* Beim Erhitzen von Rubbadin mit verd. Salzsäure auf 200° (SCH., U., *B.* **25**, 1890). — Rotbraunes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, sehr schwer in heißem Eisessig und Äther, unlöslich in Ligroin, Chloroform, CS_2 und Benzol.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_8S_2 = C_{32}H_{18}O_8S_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{32}H_{20}O_8S_2$ mit Methyljodid und 10%iger alkoh. Kalilauge auf 100° unter Rückfluß (SCH., U., *B.* **25**, 1891). — Blaßrotes Krystallpulver (aus Chloroform + Ligroin). Sintert bei 200°

und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, sehr wenig in heißem Toluol, Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Ligroin.

Verbindung $C_{36}H_{24}O_{10}S_2 = C_{32}H_{18}O_8S_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{32}H_{20}O_8S_2$ mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCH., U., *B.* **25**, 1891). — Gelbbraunes krystallinisches Pulver (aus Chloroform). Sintert bei 198° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in heißem Aceton, Eisessig, Benzol, Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Ligroin.

Verbindung $C_{36}H_{20}O_{10}Br_4S_2 = C_{32}H_{14}O_8Br_4S_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung der Verbindung $C_{32}H_{18}O_8S_2(CO\cdot CH_3)_2$ in Chloroform unter Umschütteln mit 4 Mol.-Gew. Brom und läßt einige Tage stehen (SCH., U., *B.* **25**, 1892). — Blaßrotes Krystallpulver (aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich oberhalb 200°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin, sehr schwer in warmem CS_2, Benzol, leicht in $CHCl_3$, Essigester, Aceton.

Verbindung $C_{12}H_{10}O_3S$. *B.* Beim Schmelzen von Ruhbadin (S. 175) mit NaOH (SCH., U., *B.* **25**, 1893). — Graugelbes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 95,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer in heißem $CHCl_3$, unlöslich in CS_2, Ligroin und Benzol. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° entsteht ein Dimeres $C_{24}H_{20}O_6S_2$ (s. u.). — Diacetat $C_{16}H_{14}O_5S = C_{12}H_8O_3S(CO\cdot CH_3)_2$. Graugelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 110,5° (SCH., U., *B.* **25**, 1894). Leicht löslich in $CHCl_3$, Essigester und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_6S_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen der Verbindung $C_{12}H_{10}O_3S$ (s. o.) mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (SCH., U., *B.* **25**, 1895). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 188°. Unlöslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Ligroin, Benzol, mäßig löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Alkohol, Essigester, Phenol.

Methansulfonsäure-phenylester $C_7H_8O_3S = C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Schwefligsäure-monophenylesters und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 190° (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 244). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 61—62°. Kp: 279°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser, leicht in absol. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird beim Kochen mit Alkalien in Methansulfonsäure und Phenol gespalten. Wird durch siedende verd. Salpetersäure nicht verändert.

Äthansulfonsäure-phenylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Schwefligsäure-monophenylesters mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 180° (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 249). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 34—35°. Kp: 287—288°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Propansulfonsäure-phenylester $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Schwefligsäure-phenylesters und Propyljodid (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 250). — Dickflüssiges Öl. Schwer löslich in warmem Ligroin und Wasser.

Schwefelsäure-monophenylester, Phenylschwefelsäure $C_6H_6O_4S = C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *V.* Als Kaliumsalz im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Menschen- und Hundeharn (BAUMANN, *B.* **9**, 55; *H.* **2**, 335). — *B.* In den Organismus eingeführtes Phenol erscheint im Harn als phenylschwefelsaures Kalium (BA., *B.* **9**, 56; *H.* **2**, 335). — *Darst.* 100 Tle. Phenol und 60 Tle. Kaliumhydroxyd werden in 80—90 Tln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Tle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stdn. auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem 95%igem Alkohol extrahiert. Die abfiltrierte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von phenylschwefelsaurem Kalium (BA., *B.* **11**, 1907; *H.* **2**, 336). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. Ihre wäßr. oder alkoh. Lösungen sind nur kurze Zeit haltbar (BA., *B.* **11**, 1910; *H.* **2**, 340). — Natriumsalz. Nadeln. Ist hygroskopisch; zersetzt sich leicht und liefert beim Erhitzen auf ca. 130° p-phenolsulfonsaures Natrium (BA., *B.* **11**, 1910; *H.* **2**, 340). — $KC_6H_5O_4S$. Blättchen (aus Alkohol). Rhombisch hipyramidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **1**, 583; *J.* **1877**, 558; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 345). 1 Tl. löst sich in 7 Tln. Wasser von 15°; kaum löslich in kaltem absol. Alkohol, etwas leichter in siedendem (BA., *B.* **11**, 1908; *H.* **2**, 337). Schmilzt beim Erhitzen unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 150—160° unter Bildung von p-phenolsulfonsaurem Kalium (BA., *B.* **11**, 1909; *H.* **2**, 339). Das lufttrockne Salz zersetzt sich zum Teil schon unterhalb 100°; wird beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr über 100° zersetzt, aber von konz. Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; auch siedende alkoh. Kalilauge zersetzt nur langsam (BA., *B.* **11**, 1909; *H.* **2**, 338). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure erfolgt rasch Zerfall in Phenol und $KHSO_4$ (BA., *B.* 11, 1908; *H.* **2**, 338). Phenylschwefelsaures Kalium ist viel weniger giftig als Phenol (STOLNIKOW, *H.* **8**, 272). — $Ba(C_6H_5O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (BA., *B.* **11**, 1909; *H.* **2**, 339).

Methylphosphinsäure-diphenylester $C_{13}H_{13}O_3P = (C_6H_5\cdot O)_2P(O)\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylphosphit-jodmethylat (s. u.) durch verd. Natronlauge (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1050). Aus Triphenylphosphit-jodmethylat durch absol. Alkohol oder durch Destillation ARBUSOW, Ж. **38**, 698; *C.* **1906 II**, 1640). — Krystalle. F: 36—37° (M., K.). Kp_{11}: 190—195° (M., K.); 201—202° (AR.). D_0^0: 1,2207; D_0^{20}: 1,2051; unlöslich in Wasser (AR.). — Wird von alkoh. Kalilauge in Methylphosphinsäure und Phenol gespalten (M., K.). Rauchende Salpetersäure liefert Methylphosphinsäure und Dinitrophenol (M., K.).

Isoamylphosphinsäure-diphenylester $C_{17}H_{21}O_3P = (C_6H_5\cdot O)_2P(O)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus „Isoamyloxychlorphosphin" (Bd. IV, S. 596) und trocknem Natriumphenolat in wasserfreiem Äther beim Erhitzen am Rückflußkühler (GUICHARD, *B.* **32**, 1579). — Ölige Flüssigkeit. — Beständig gegen Wasser.

Phosphorigsäure-triphenylester, Triphenylphosphit $C_{18}H_{15}O_3P = (C_6H_5\cdot O)_3P$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. PCl_3 beim Erhitzen bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung (NOACK, *A.* **218**, 96; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 311). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch aus festem Kohlendioxyd und Äther glasig (N.). Kp: 360° (ARBUSOW, Ж. **38**, 307); Kp_{11}: 220° (AN., E., *A.* **239**, 311). D_{18}^{18}: 1,184 (N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw., unlöslich in Wasser (N.). — Ist an trockner Luft beständig (N.). Zerfällt an feuchter Luft in Phenol und phosphorige Säure (N.). Beim Überleiten von Chlor über die absol. äther. Lösung des Triphenylphosphits wird Phosphorsäure-triphenylester-dichlorid gebildet (AN., E., *A.* **253**, 112). Gibt mit Brom unter Kühlung Phosphorsäure-triphenylester-dibromid (N.). Vereinigt sich mit Methyljodid bei 100° zu Triphenylphosphit-jodmethylat (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1049). — $2C_{18}H_{15}O_3P + CuCl$. Täfelchen (aus Äther). F: ca. 70°. Leicht löslich in Äther (AR.). — $2C_{18}H_{15}O_3P + CuBr$. Tafeln (aus wasserfreiem Äther). F: 73—74°. Ziemlich leicht löslich in Äther (AR.). — $2C_{18}H_{15}O_3P + CuI$. Prismen (aus Äther). F: 73—75°. Leicht löslich in Äthylenbromid, Chloroform, Äther (AR.). — $C_{18}H_{15}O_3P + CuCl$. Rhomboeder (aus Äthylenbromid); Täfelchen (aus Äther). F: 95—96°. Leicht löslich in Äthylenbromid, Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Zersetzt sich an der Luft (AR.). — $C_{18}H_{15}O_3P + CuBr$. Tafeln (aus Äther). F: 90,5—91,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äthylenbromid, Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Zersetzt sich an der Luft (AR.). — $C_{18}H_{15}O_3P + [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]_3P + CuCl$. Tafeln (aus Benzol). F: 54° bis 55°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (AR.). — $C_{18}H_{15}O_3P + [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]_3P + CuBr$. Krystalle (aus Äther). F: 58—59°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äthylenbromid (AR.). — $2C_{18}H_{15}O_3P + PtCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol (ROSENHEIM, LEVY, *Z. a. Ch.* **43**, 42).

Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid $C_{12}H_{10}O_2ClP = (C_6H_5\cdot O)_2PCl$. *B.* Entsteht neben Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid (siehe unten) bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol (NOACK, *A.* **218**, 91; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 310). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft (N.). Kp_{731}: 295° (N.); Kp_{221}: 265° bis 270° (N.); Kp_{11}: 172° (A., E., *A.* **239**, 310). D_{14}^{18}: 1,221 (N.). — Wird durch Wasser in Phenol, HCl und phosphorige Säure zersetzt (N.). Liefert mit Chlor in äther. Lösung Phosphorsäure-diphenylester-trichlorid (S. 180) (A., E., *A.* **253**, 111).

Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5OCl_2P = C_6H_5\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Neben Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid (siehe oben) bei der Einwirkung von PCl_3 auf Phenol (NOACK, *A.* **218**, 89; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 310). — Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 216° (Zers.) (N.); Kp_{11}: 90° (A., E.). D_{18}^{18}: 1,348 (N.); D_4^{21}: 1,3543 (A., E.). — Zerfällt beim Destillieren teilweise in PCl_3 und Triphenylphosphit (N.). Wird von Wasser unter Bildung von Phenol, HCl und phosphoriger Säure zersetzt (N.). Gibt in äther. Lösung mit Chlor Phosphorsäure-phenylester-tetrachlorid (S. 180) (A., E.).

Triphenylphosphit-jodmethylat $C_{19}H_{18}O_3IP = (C_6H_5\cdot O)_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Triphenylphosphit und Methyljodid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr im Wasserbade (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1049). — Nadeln. F: 70—75°. — Zerfließt an der Luft oder unter Wasser zu einem braunen Öl. Wird durch Natronlauge unter Abspaltung von Phenol und Jodwasserstoffsäure in Methylphosphinsäure-diphenylester (s. o.) übergeführt.

Phosphorigsäure-diphenylester-diisobutylamid $C_{20}H_{28}O_2NP = (C_6H_5\cdot O)_2P\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid (s. o.) und Diisobutylamin (MICHAELIS, *A.* **326**, 156). — Hellgelbes nicht erstarrendes Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Ziemlich beständig gegen Wasser.

Phosphorigsäure-phenylester-bis-diisobutylamid $C_{22}H_{41}ON_2P = C_6H_5\cdot O\cdot P\{N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\}_2$. *B.* Aus Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid (s. o.) und Diisobutylamin in Äther (MICHAELIS, *A.* **326**, 168). — Dickes gelbes Öl. — Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{39}N_2I_2P$, vielleicht $CH_3\cdot PI_2\{N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\}_2$, die Nadeln, F: 132°, bildet.

Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5Cl_2SP = C_6H_5 \cdot S \cdot PCl_2$. *B.* Aus Thiophenol und PCl_3, zuletzt auf dem Wasserbade (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3420). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 125°. D_{15}^{16}: 1,2560. — Raucht an der Luft und zersetzt sich in Trithiophosphorigsäure-triphenylester, phosphorige Säure und HCl. Gibt mit Wasser Thiophenol, HCl und phosphorige Säure. Bei der Einw. von Chlor entstehen Diphenyldisulfid und PCl_3. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 120° wird Dithiophosphorsäure-phenylester-dichlorid (S. 181—182) gebildet. Mit absol. Alkohol entstehen Thiophenol, Phosphorigsäuretriäthylester und HCl. Bei der Einw. von Natriumalkoholat entstehen Trithiophosphorigsäure-triphenylester, Phosphorigsäure-triäthylester und NaCl. Beim Erhitzen mit Thiophenol auf 150° wird Trithiophosphorigsäure-triphenylester gebildet.

Trithiophosphorigsäure-triphenylester, Triphenyl-trithiophosphit $C_{18}H_{15}S_3P = (C_6H_5 \cdot S)_3P$. *B.* Aus Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid beim Stehen an der Luft (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3420). Aus äquimolekularen Mengen von Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid und Thiophenol beim Erhitzen auf 150° (M., L.). Aus 3 Mol.-Gew. Thiophenol und 1 Mol.-Gew. PCl_3 beim Erhitzen auf 150° (M., L.). — Säulen (aus Äther), spießige Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (M., L.). F: 76—77° (M., L.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und CS_2, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (M., L.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure leicht, mit Wasser oder Alkohol erst im geschlossenen Rohr bei 180° in Thiophenol und phosphorige Säure gespalten (M., L.). Gibt mit Chlor Diphenyldisulfid und PCl_3 (M., L.). Bei der Oxydation mit H_2O_2 (M., L.) oder mit K_2CrO_4 und H_2SO_4 (TASKER, JONES, *Soc.* 95, 1910), oder mit HNO_3 (T., J.) entsteht S.S.S-Triphenyl-trithiophosphat. Beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2-Lösung auf 120° entsteht Triphenyltetrathiophosphat (M., L.). Mit Selen erhält man bei 200° analog S.S.S-Triphenyl-trithioselenophosphat (M., L.). Bei der Einw. von CH_3I auf Triphenyltrithiophosphit entstehen Methyl-phenyl-sulfid und PI_3 (M., L.).

Phosphorsäure-monophenylester, Monophenylphosphat, Monophenylphosphorsäure $C_6H_7O_4P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Neben Diphenylphosphat beim Stehen von Phenol und P_2O_5 bei 40° (REMBOLD, *Z.* 1866, 652; vgl. GENVRESSE, *C. r.* 127, 522). Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid durch Wasser (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). — Nadeln (aus Wasser). F: 97—98° (J.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (J.), Äther und Benzol, weniger in Chloroform (RAPP, *A.* 224, 157). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BELUGOU, *C. r.* 126, 1575. — Zerfällt bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure (J.). Wird durch konz. Salpetersäure in der Kälte in Phosphorsäure-mono-[4-nitro-phenyl]-ester übergeführt (RAPP). — Monoammoniumsalz. Prismen (aus Wasser), Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 140—145° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (STOKES, *Am.* 15, 202). — $Ag_2C_6H_5O_4P$. Prismen (ST.). — $Ca(C_6H_6O_4P)_2$ (bei 100°) (RE.). — $Ba(C_6H_6O_4P)_2$ (bei 100°) (RE.). — $Cu(C_6H_6O_4P)_2$ (bei 100°). Sehr schwer löslich in Wasser (RE.).

Phosphorsäure-monoäthylester-monophenylester, Monoäthyl-monophenyl-phosphat, Äthyl-phenyl-phosphorsäure $C_8H_{11}O_4P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-phenylester-chlorid beim Kochen mit Wasser (MOREL, *Bl.* [3] 21, 493). — Sirup. — $NaC_8H_{10}O_4P$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{10}O_4P)_2$. Krystallpulver. Löslich in warmem Alkohol. — $Pb(C_8H_{10}O_4P)_2$. Krystallpulver.

Phosphorsäure-diäthylester-phenylester, Diäthyl-phenyl-phosphat $C_{10}H_{15}O_4P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Triphenylphosphat (MOREL, *C. r.* 128, 508). Aus Äthyl-diphenyl-phosphat und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (M., *C. r.* 128, 510). Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat unter Kühlung (M., *Bl.* [3] 21, 496). Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-diäthylester-chlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat unter Kühlung (M., *C. r.* 127, 1025). — Farbloses Öl. Siedet unter 70 mm Druck zwischen 200° und 230°, unter 18 mm zwischen 146° und 162°; D^0: 1,1487 (M., *Bl.* [3] 21, 496).

Phosphorsäure-äthylester-propylester-phenylester, Äthyl-propyl-phenyl-phosphat $C_{11}H_{17}O_4P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumpropylat auf Äthyl-diphenyl-phosphat (MOREL, *C. r.* 128, 510).

Phosphorsäure-diphenylester, Diphenylphosphat, Diphenylphosphorsäure $C_{12}H_{11}O_4P = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot OH$. *B.* Neben Monophenylphosphat beim Stehen von Phenol mit P_2O_5 bei 40° (REMBOLD, *Z.* 1866, 651). Neben Triphenylphosphat beim Schütteln von alkalischen Phenollösungen mit $POCl_3$ (AUTENRIETH, *B.* 30, 2373). Durch Zersetzen von Triphenylphosphat mit starken Basen (GLUTZ, *A.* 143, 192). Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade (JACOBSEN, *B.* 8, 1521; RAPP, *A.* 224, 158). — Perlmutterglänzende Blättchen. F: 56° (RAPP), 61—62° (A.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; 1 Tl. löst sich in 35 Tln. Wasser von mittlerer Temperatur; wird aus der wäßr. Lösung durch 10%ige Salzsäure ausgefällt (A.). Leicht löslich in Alkohol,

Äther (RAPP; A.) und Benzol, Chloroform (RAPP). — Gibt beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure unter Kühlung Phosphorsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester (RAPP). — $AgC_{12}H_{10}O_4P$. Nadeln (RE.; G.). — $Ba(C_{12}H_{10}O_4P)_2$. Warzig gruppierte Nadeln (RE.).

Phosphorsäure-äthylester-diphenylester, Äthyl-diphenyl-phosphat $C_{14}H_{15}O_4P = (C_6H_5\cdot O)_2PO(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Triphenylphosphat (MOREL, *C. r.* **128**, 508). Durch 3-stdg. Kochen von Triphenylphosphat mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von Dimethylpiperazin (M., *C. r.* **128**, 510). Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid und Natriumphenolat unter Abkühlung (M., *C. r.* **127**, 1024). Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und Natriumäthylat (M., *Bl.* [3] **21**, 496). — Farbloses Öl. Siedet unter 70 mm Druck zwischen 250° und 263° (M., *C. r.* **127**, 1025), unter 18 mm zwischen 211° und 221° (M., *Bl.* [3] **21**, 497). D^0: 1,2113 (M., *Bl.* [3] **21**, 497).

Phosphorsäure-triphenylester, Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}O_4P = (C_6H_5\cdot O)_3PO$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzollösung bestimmt (ODDO, *G.* **29** II, 343). — *B.* Beim Schütteln von Phenol in alkal. Lösung mit $POCl_3$, neben Phosphorsäure-diphenylester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2372). Entsteht neben Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und Phosphorsäure-diphenylester-chlorid beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenol und $POCl_3$ unter Rückfluß (JACOBSEN, *B.* **8**, 1623). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ mit 3 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade und unterwirft das Reaktionsprodukt der Destillation (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 69). Aus Phenol und PCl_5, neben Chlorbenzol (WILLIAMSON, *A.* **92**, 317; *J.* **1854**, 604) und phosphorsäurereicheren Verbindungen (GLUTZ, *A.* **143**, 191). — *Darst.* Man kocht $POCl_3$ mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Phenol, bis die Entwicklung von HCl aufhört, schüttelt das Produkt mit Natronlauge, nimmt das Ungelöste in Äther auf, trocknet die äther. Lösung mit $CaCl_2$ und verdunstet (HEIM, *B.* **16**, 1764, 1765). — Nadeln (aus ligroinhaltigem Äther, Prismen (aus Alkohol). F: 45° (J.; HEIM), 48—50° (AU.). Kp_{11}: 245° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 110). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol; unlöslich in Wasser (RAPP, *A.* **224**, 169). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Barytlösung diphenylphosphorsaures Barium (GLUTZ). Bei der Behandlung mit kalter Salpetersäure (D: 1,5) entsteht Phosphorsäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester (RAPP). Liefert beim Erhitzen mit K_2CO_3 Phenol, etwas Diphenyläther und Xanthon (FOSSE, *C. r.* **136**, 1007; *Bl.* [3] **31**, 249). Beim Erhitzen mit CaO, PbO oder ZnO erhält man Phenol und Diphenylenoxyd, mit MgO außerdem etwas Diphenyläther (KREYSLER, *B.* **18**, 1720). Beim Erhitzen mit K_2S im Wasserstoffstrom entstehen Phenol, Diphenyl und Monothiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester (KREYSLER, *B.* **18**, 1718). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat entstehen das Natriumsalz des Diäthylphosphats und Phenetol (MOREL, *C. r.* **128**, 508). Beim Erhitzen von Triphenylphosphat mit KCN (WILLIAMSON; HEIM, *B.* **16**, 1773) bezw. mit Ferro- oder Ferricyankalium (HEIM, *B.* **16**, 1771, 1772) erhält man Benzonitril neben anderen Produkten. Triphenylphosphat ist selbst in größeren Mengen für Hunde ungiftig; es wird im tierischen Organismus zum Teil in Phosphorsäure-diphenylester und Phenol gespalten (AU., v. VAMÓSSY, *H.* **25**, 441). — Verwendung von Triphenylphosphat zur Herstellung celluloidartiger Massen: ZÜHL & EISEMANN, D. R. P. 128120; *C.* **1902** I, 387.

Phosphorsäure-äthylester-phenylester-chlorid $C_8H_{10}O_3ClP = C_6H_5\cdot O\cdot PO(O\cdot C_2H_5)Cl$. *B.* Durch Einw. von absol. Alkohol auf Phosphorsäure-phenylester-dichlorid, anscheinend im Gemisch mit etwas Phosphorsäure-diäthylester-phenylester (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 492). — — Nicht ganz rein erhalten. Zersetzt sich bei der Destillation selbst unter 18 mm Druck.

Phosphorsäure-diphenylester-chlorid $C_{12}H_{10}O_3ClP = (C_6H_5\cdot O)_2POCl$. *B.* Entsteht neben Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (s. u.) und Triphenylphosphat (s. o.) beim Erhitzen von Phenol mit Phosphoroxychlorid unter Rückfluß (JACOBSEN, *B.* **8**, 1522). — Dickflüssig. Kp_{272}: 314—316° (J.); Kp_{216}: 275° (RAPP, *A.* **224**, 158); Kp_{13-14}: 195° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 120). D_4^{0}: 1,29604 (A., E.). — Wird von Wasser und verd. Alkalien in der Kälte sehr langsam zersetzt (J.).

Phosphorsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5O_2Cl_2P = C_6H_5\cdot O\cdot POCl_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzollösung bestimmt (ODDO, *G.* **29** II, 343). — *B.* Aus Phenol und Phosphoroxychlorid beim Erhitzen unter Rückfluß, neben Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und Triphenylphosphat (JACOBSEN, *B.* **8**, 1521; RAPP, *A.* **224**, 157). Beim Überleiten von SO_2 über Phosphorsäure-phenylester-tetrachlorid (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 110). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 241—243° (J.); Kp_{11}: 121—122° (A., E.). D_4^{20}: 1,41214 (A., E.). — Wird durch Wasser in Phosphorsäure-monophenylester übergeführt (J.). Bei der Einw. von absol. Alkohol wird Phosphorsäure-äthylester-phenylester-chlorid, wahrscheinlich neben etwas Phosphorsäure-diäthylester-phenylester, gebildet (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 492).

Phosphorsäure-triphenylester-dichlorid $C_{18}H_{15}O_3Cl_2P = (C_6H_5\cdot O)_3PCl_2$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlor über eine absol. äther. Lösung von Triphenylphosphit (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 112). Man erwärmt ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-

Gew. Phosphorpentachlorid (das kein Phosphoroxychlorid enthalten darf) zunächst auf dem Wasserbade, dann im CO_2-Strom auf 140° (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 151). — Öl; erstarrt im Kältegemisch. Bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit relativ beständig (AU., G.). — Zersetzt sich zwischen 200° und 210° unter Bildung von Chlorbenzol (AU., G.). Geht mit Wasser in Triphenylphosphat über (AN., E.; AU., G.). Gibt mit Anilin in Benzol neben salzsaurem Anilin und Diphenylamin Phosphorsäure-diphenylester-anilid (AU., G.).

Phosphorsäure-diphenylester-trichlorid $C_{12}H_{10}O_2Cl_3P = (C_6H_5\cdot O)_2PCl_3$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlor über eine Lösung von Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid in absol. Äther (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 111). — Krystallinisch. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform. — Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen. Wird durch Wasser unter Bildung von Triphenylphosphat zersetzt.

Phosphorsäure-phenylester-tetrachlorid $C_6H_5OCl_4P = C_6H_5\cdot O\cdot PCl_4$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlor über eine Lösung von Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid in absol. Äther (A., E., *A.* **239**, 312; **253**, 109). — Nadeln. — Zerfließt an der Luft unter HCl-Entwicklung (A., E., *A.* **253**, 110). Wird von Wasser in H_3PO_4 und Triphenylphosphat zerlegt (A., E., *A.* **253**, 110). Liefert mit trocknem SO_2 Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (A., E., *A.* **253**, 110).

Phosphorsäure-triphenylester-dibromid $C_{18}H_{15}O_3Br_2P = (C_6H_5\cdot O)_3PBr_2$. *B.* Aus Brom und Triphenylphosphit unter Kühlung (NOACK, *A.* **218**, 103). — Gelbrote rechteckige Tafeln. Zerfließt an der Luft unter starkem Rauchen. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — Gibt mit Wasser HBr und Triphenylphosphat.

Phosphorsäure-diphenylester-chlorid-dibromid $C_{12}H_{10}O_2ClBr_2P = (C_6H_5\cdot O)_2PClBr_2$. *B.* Aus Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid in Äther durch Bromdampf unter Kühlung (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 115). — Orangegelbe Kryställchen. Sehr schwer löslich in absol. Äther, leicht in Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Schmelzen.

Phosphorsäure-phenylester-dichlorid-dibromid $C_6H_5OCl_2Br_2P = C_6H_5\cdot O\cdot PCl_2Br_2$. *B.* Aus Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid in Äther durch Bromdampf unter Kühlung (A., E., *A.* **253**, 114). — Gelbe krystallinische Masse. Sehr schwer löslich in absol. Äther. — Sehr unbeständig.

Phosphorsäure-monophenylester-monoamid $C_6H_8O_3NP = C_6H_5\cdot O\cdot PO(OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Verseifen von Phosphorsäure-diphenylester-amid mit wäßr. Ammoniak (STOKES, *Am.* **15**, 202). — Unbeständig. Beim Verdunsten der wäßr. Lösung wird das Monoammoniumsalz des Phosphorsäure-monophenylesters gebildet. — $AgC_6H_7O_3NP$. Schuppen oder Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser.

Phosphorsäure-äthylester-phenylester-amid $C_8H_{12}O_3NP = C_6H_5\cdot O\cdot PO(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-phenylester-chlorid in absol. Alkohol durch Ammoniak (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 494). — Krystalle. F: 133° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Chloroform.

Phosphorsäure-diphenylester-amid $C_{12}H_{12}O_3NP = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und alkoh. Ammoniak unter Kühlung (STOKES, *Am.* **15**, 201). — Krystalle (aus Chloroform). F: 148°.

Phosphorsäure-diphenylester-diäthylamid $C_{16}H_{20}O_3NP = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorsäure-dichlorid-diäthylamid auf in Benzol suspendiertes Natriumphenolat (MICHAELIS, *A.* **326**, 183). — Flüssig. D^{15}: 1,1157. Auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Triphenylphosphat und Phosphorsäure-tris-diäthylamid.

Phosphorsäure-diphenylester-diisobutylamid $C_{20}H_{28}O_3NP = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystalle. F: 56° (MICHAELIS, *A.* **326**, 186).

Phosphorsäure-phenylester-diamid $C_6H_9O_2N_2P = C_6H_5\cdot O\cdot PO(NH_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid in eisgekühltes wäßr. Ammoniak (D: 0,9) (STOKES, *Am.* **16**, 126). — Schuppen oder Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei 185—190° (Zers.). Löslich in 100 Tln. kaltem und in 10 Tln. kochendem 95%igem Alkohol. — Wird von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte langsam, in der Siedehitze leicht und unter Zersetzung gelöst. Wird beim Kochen mit Alkalien in Phenol und Phosphorsäurediamid zersetzt.

Monothiophosphorsäure-O-monophenylester, O-Monophenyl-monothiophosphat, O-Monophenyl-monothiophosphorsäure $C_6H_7O_3SP = C_6H_5\cdot O\cdot PS(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid mit 4 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1106). — Sirup. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester, O.O-Diphenyl-monothiophosphat, O.O-Diphenyl-monothiophosphorsäure $C_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5\cdot O)_2PS\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln alkal. Phenollösungen mit $PSCl_3$ (A., H., *B.* **31**, 1104). Durch Erwärmen von Monothiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester oder Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (A., H.). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Zersetzt sich leicht. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monothiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester, O.O.O-Triphenyl-monothiophosphat $C_{18}H_{15}O_3SP = (C_6H_5\cdot O)_3PS$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylphosphat mit K_2S im Wasserstoffstrom, neben anderen Produkten (KREYSLER, *B.* **18**, 1718). Aus Triphenylphosphit und Schwefel bei 190° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 118). Beim 2-stdg. Erwärmen von in 15—20%iger Natronlauge gelöstem Phenol mit der berechneten Menge $PSCl_3$ auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1100). Beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (SCHWARZE, *J. pr.* [2] **10**, 227). — Prismen (aus Alkohol). F: 49° (SCH.), 49—50° (AN., E.), 53° (AU., H.). Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360° (SCH.). Kp_{11}: 245° (AN., E.). D_4^{54} (in überschmolzenem Zustande): 1,23411 (AN., E.). Unlöslich in Wasser (SCH.; AU., H.), ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und CS_2 (SCH.; AU., H.). — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (SCH.). Wird von alkoh. Kalilauge zu Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester verseift (AU., H.). Aus der alkoh. Lösung von Thiophosphorsäuretriphenylester fällt auf Zusatz von Thalliumlösung Schwefelthallium aus; daneben wird wahrscheinlich Triphenylphosphat gebildet (SCH.).

Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid $C_{12}H_{10}O_2ClSP = (C_6H_5\cdot O)_2PSCl$. *B.* Aus Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid und Schwefel bei 190° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 117). Durch Schütteln der Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenol in überschüssiger 10%iger Natronlauge mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$, neben Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1100). — Nadeln; auch gipsähnliche Zwillingskrystalle (aus Alkohol). F: 63—64° (AN., E.), 66—67° (AU., H.). Kp_{11}: 194° (AN., E.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform (AU., H.). — Ist gegen Wasser, kalte konz. Salzsäure und wäßr. Alkalien sehr beständig (AU., H.). Liefert mit alkoh. Natronlauge Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester (AU., H.).

Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid $C_6H_5OCl_2SP = C_6H_5\cdot O\cdot PSCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid mit Schwefel auf 190° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **253**, 116). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenol mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. $PSCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 206). — Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. in 10%iger überschüssiger Natronlauge gelösten Phenols mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$, neben Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1103). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{11}: 119—120° (AN., E.); Kp_{16}: 132 (AU., H., *B.* **31**, 1101). D_4^{20}: 1,40593 (AN., E.). Leicht löslich in trocknem Äther und Chloroform (AN., E.). — Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin die Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{NH}>PS\cdot O\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4720) (AU., H., *B.* **31**, 1112).

Monothiophosphorsäure-O-monophenylester-monoamid $C_6H_8O_2NSP = C_6H_5\cdot O\cdot PS(OH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid mit konz. wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Lösung (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1105). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 127—128°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Äther und Benzol. — Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Phenol, H_2S und prim. Ammoniumphosphat.

Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-amid $C_{12}H_{12}O_2NSP = (C_6H_5\cdot O)_2PS\cdot NH_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylesterchlorid mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbade (AU., H., *B.* **31**, 1101). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in heißem Wasser, reichlich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-diäthylamid $C_{16}H_{20}O_2NSP = (C_6H_5\cdot O)_2PS\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Monothiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid in Äther und Diäthylamin (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1102). Beim Erhitzen von Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid mit Phenol im geschlossenen Rohr auf 150° (MICHAELIS, *A.* **326**, 211). — Prismen (aus Alkohol). F: 58° (AU., H.), 70° (M.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (AU., H.) und Benzol (M.). — Konz. siedende Kalilauge spaltet Diäthylamin ab (AU., H.).

Monothiophosphorsäure-O-phenylester-diamid $C_6H_9ON_2SP = C_6H_5\cdot O\cdot PS(NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid in der Kälte (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1103). — Blättchen (aus Wasser). F: 119°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Dithiophosphorsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5Cl_2S_2P = C_6H_5\cdot S\cdot PSCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid mit Schwefel im geschlossenen

Rohr auf 120° (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3421). — Dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 168—170°.

Trithiophosphorsäure-S.S.S-triphenylester, S.S.S-Triphenyl-trithiophosphat $C_{18}H_{15}OS_3P = (C_6H_5\cdot S)_3PO$. *B.* Aus Triphenyltrithiophosphit durch Oxydation mit 30%-igem H_2O_2 (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3423), oder mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (TASKER, JONES, *Soc.* 95, 1910), oder mit HNO_3 (T., J.). Aus Thiophenol und $POCl_3$ bei 100°, neben Diphenyldisulfid (T., J.). Durch Schütteln einer Lösung von Thiophenol in gut gekühlter verdünnter Natronlauge mit $POCl_3$, neben Diphenyldisulfid (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* 33, 2111). Aus in Äther suspendiertem Thiophenolnatrium und $POCl_3$ auf dem Wasserbade (M., L.). — Prismen (aus Alkohol), monokline Krystalle (aus Äther). F: 114° (A., H.), 115° (M., L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser (A., H.). — Wird durch Kochen mit Wasser in Thiophenol und Phosphorsäure gespalten (M., L.).

Tetrathiophosphorsäure-triphenylester, S.S.S-Triphenyl-tetrathiophosphat $C_{18}H_{15}S_4P = (C_6H_5\cdot S)_3PS$. *B.* Aus Trithiophosphorigsäure-triphenylester und Schwefel in CS_2 beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120° (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3424). Aus in Äther oder Benzol suspendiertem Thiophenolnatrium und $PSCl_3$ (M., L.). Aus Thiophenol und $PSCl_3$ beim Kochen (SCHWARZE, *J. pr.* [2] 10, 233) oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—180° (M., L.). — Blätter (aus Alkohol). F: 86° (SCH.; M., L.). Nicht unzersetzt flüchtig; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 (SCH.). — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (SCH.). Gewöhnliche konz. Salpetersäure ist ohne Wirkung (SCH.).

Trithio-monoseleno-phosphorsäure-S.S.S-triphenylester, S.S.S-Triphenyl-trithiomonoselenophosphat $C_{18}H_{15}S_3PSe = (C_6H_5\cdot S)_3PSe$. *B.* Man verreibt 1 Tl. Selen mit 3 Tln. Trithiophosphorigsäure-triphenylester, befeuchtet mit einigen Tropfen CS_2 und erhitzt 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200° (MICHAELIS, LINKE, *B.* 40, 3424). — Hellgelbe monokline Tafeln (aus Äther). F: 95°. Löslich in wasserfreiem Äther oder CS_2. — Färbt sich an der Luft rotbraun. Wird von wasserhaltigen Lösungsmitteln verändert.

Arsenigsäure-triphenylester, Triphenylarsenit $C_{18}H_{15}O_3As = (C_6H_5\cdot O)_3As$. *B.* Beim Eintröpfeln von mit Äther verdünntem $AsCl_3$ in eine Suspension von trocknem Natriumphenolat in Äther (FROMM, *B.* 28, 621). Durch Erhitzen von Phenol mit As_2O_3 und Entfernen des gebildeten Wassers aus dem Reaktionsgemisch (AUGER, *C. r.* 143, 909; LANG, MAC KEY, GORTNER, *Soc.* 93, 1369). Aus Phenol und Arsenigsäure-essigsäure-anhydrid bei etwa 140° (PICTET, BON, *Bl.* [3] 33, 1143). — Gelbes Öl. Erstarrt bei 31°; Kp_{30}: 305° (L., MAC K., G.); Kp_{25}: 279° (P., B.); Kp_{57}: 275° (F.). D^{20}: 1,384 (F.); D: 1,59; leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform (L., MAC K., G.). — Zerfällt mit Wasser sofort in As_2O_3 und Phenol (F.).

Antimonigsäure-triphenylester, Triphenylantimonit $C_{18}H_{15}O_3Sb = (C_6H_5\cdot O)_3Sb$. *B.* Man erhitzt Phenol und Sb_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MAC KEY, *Soc.* 95, 608). Man kocht Phenol und Sb_2O_3 in Gegenwart von Calciumspänen unter Rückfluß (MAC KEY). — Bräunliche Krystalle (aus Benzol). F: 13°. Kp_{30}: 250°. D^{18}: 1,621. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Wasser spaltet in Phenol und Sb_2O_3.

Orthokieselsäure-tetraphenylester, Tetraphenyl-orthosilicat $C_{24}H_{20}O_4Si = (C_6H_5\cdot O)_4Si$. *B.* Man übergießt 100 g geschmolzenes Phenol mit 30 g $SiCl_4$, erwärmt auf 60°, schließlich auf 220—225° und fraktioniert (HERTKORN, *B.* 18, 1679). — Prismen. F: 47—48° (H.). Kp: 417—420° (H.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und Eisessig (H.). — Wird durch Kochen mit Wasser vollständig verseift (H.). Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 180—200° Phenol und Tetraäthyl-orthosilicat (H.). Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 300—350° wird ein Phenylborat gebildet (H.). $POCl_3$ wirkt erst gegen 240° ein und erzeugt $SiCl_4$, $C_6H_5\cdot O\cdot POCl_2$, $(C_6H_5\cdot O)_2POCl$ und $(C_6H_5\cdot O)_3PO$ (STOKES, *Am.* 14, 545). — Verwendung zur Herstellung von Anstrichmitteln: SEIDLER, D. R. P. 140102; *C.* 1903 I, 799.

Orthokieselsäure-methylester-phenylester-dichlorid $C_7H_8O_2Cl_2Si = C_6H_5\cdot O\cdot SiCl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man fügt eine äther. Lösung von Phenol langsam zu einer äther. Lösung von Siliciumtetrachlorid und dann diese Mischung zu einer äther. Lösung von Methylalkohol (KIPPING, LLOYD, *Soc.* 79, 457). — Öl. Kp_{752}: 216°. — Zersetzt sich mit Wasser in SiO_2, HCl, Phenol und Methylalkohol.

Orthokieselsäure-methylester-äthylester-phenylester-chlorid $C_9H_{13}O_3ClSi$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot SiCl(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Orthokieselsäure-methylester-phenylester-dichlorid und Äthylalkohol in äther. Lösung (K., L., *Soc.* 79, 457). — Öl. Kp: 241°. — Wird durch Wasser unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt.

Orthotitansäure-tetraphenylester, Tetraphenyl-orthotitanat $C_{24}H_{20}O_4Ti = (C_6H_5 \cdot O)_4Ti$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. $TiCl_4$ in 4 Mol.-Gew. Phenol in Benzol einfließen (Lévy, *A. ch.* [6] **25**, 481). Beim Erhitzen von Anisol mit $TiCl_4$ im geschlossenen Rohr auf 200° (Kling, *Bl.* [3] **19**, 190). — Dichromatrote Krystalle (aus Benzol-Petroläther). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 143°; löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Petroläther (L.). — Wird von Wasser, von verd. Mineralsäuren und von Alkalien verseift (L.). Chlor zersetzt in Dichlorphenol und $TiCl_4$; mit Brom entstehen Tribromphenol und $TiBr_4$; mit Jod Monojodphenol und TiI_4 (L.). Salpetersäure liefert Titansäure und Pikrinsäure (L.). — $C_{24}H_{20}O_4Ti + HCl$. Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). Wird durch Wasser in Phenol, Titansäure und Salzsäure zersetzt (Schumann, *B.* **21**, 1079).

Metaborsäure-phenylester, Phenyl-metaborat $C_6H_5O_2B = C_6H_5 \cdot O \cdot BO$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_6H_5 \cdot O_5B_3$ beim Erhitzen von 2 Tln. B_2O_3 mit 3 Tln. Phenol zum Sieden (H. Schiff, *A. Spl.* 5, 202, 204). — Bildet bei 20° eine terpentinartige Substanz.

Borsäure-triphenylester, Triphenylborat $C_{18}H_{15}O_3B = (C_6H_5 \cdot O)_3B$. *B.* Man erhitzt BCl_3 mit 3 Mol.-Gew. Phenol in Benzol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (Michaelis, Hillringhaus, *A.* **315**, 41). Durch Erwärmen von Phenol mit Borsäure-essigsäureanhydrid (Pictet, Geleznoff, *B.* **36**, 2222). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50° (P., G.). Siedet oberhalb 360° unzersetzt (M., H.; P., G.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, warmem Benzol und Petroläther, unlöslich in Äther (P., G.). — Wird durch Wasser oder schon durch feuchte Luft zu Phenol und Borsäure zersetzt (M., H.).

Substitutionsprodukte des Phenols.

a) Fluor-Derivate des Phenols.

4-Fluor-phenol, p-Fluor-phenol $C_6H_5OF = C_6H_4F \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von p-Fluor-anilin und Zersetzung des entstandenen p-Fluor-benzoldiazoniumsulfats mit Wasser (Wallach, Heusler, *A.* **243**, 228). — Fest. Kp: 186—188°.

Äthyl-[4-fluor-phenyl]-äther, p-Fluor-phenetol $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen der wäßr. Lösung von p-Phenetol-diazoniumchlorid mit Flußsäure (Valentiner, Schwarz, D. R. P. 96153; *C.* **1898 I**, 1224). — Gelbliche Flüssigkeit von einem an Anis erinnernden starken Geruch. Kp: 197°.

b) Chlor-Derivate des Phenols.

2-Chlor-phenol, o-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol, neben p-Chlor-phenol (Faust, Müller, *A.* **173**, 303; Varnholt, *J. pr.* [2] **36**, 22). Bei der Einw. einer alkal. Natriumhypochloritlösung auf Phenol (Chandelon, *B.* **16**, 1749). Durch Erhitzen von 2-Chlor-phenol-sulfonsäure-(4) (welche durch Chlorieren von p-Phenolsulfonsäure gewonnen wird) im Autoklaven, in zum Teil neutralisierter oder hinreichend verd. wäßr. Lösung auf 180—200° (Hazard-Flamand, D. R. P. 141751; *C.* **1903 I**, 1324). Durch Diazotieren von o-Chlor-anilin und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit Wasser (Beilstein, Kurbatow, *A.* **176**, 39). Durch Diazotieren von o-Amino-phenol und trockne Destillation des Platindoppelsalzes des erhaltenen Diazoniumchlorids (Schmitt, Cook, *B.* **1**, 67). Bei der Destillation von o-Amino-phenol mit salzsaurer Kupferchlorürlösung und Natriumnitrit (Sandmeyer, *B.* **17**, 2651; vgl. Sa., *B.* **23**, 1881). — *Darst.* Man leitet 71 Tle. Chlor in 94 Tle. Phenol, das auf 150—180° erhitzt ist (Merck, D. R. P. 76597; *Frdl.* **3**, 845). Man gibt allmählich zu einer stark abgekühlten Lösung von 94 Tln. Phenol in 750 Tln. CCl_4 eine Lösung von 71 Tln. Chlor in 1200 Tln. CCl_4 (Lossen, D. R. P. 155631; *C.* **1904 II**, 1486). Zur Befreiung des technischen o-Chlor-phenols von Phenol schüttelt man mit überschüssiger 10%iger Kaliumcarbonatlösung, wobei nur o-Chlor-phenol ein Salz bildet, während das beigemischte Phenol durch Ausäthern entfernt werden kann; aus der hinterbleibenden alkal. Lösung wird dann das o-Chlor-phenol durch Ansäuern frei gemacht; man trocknet mit $CaCl_2$ und fraktioniert zweimal (Wohlleben, *B.* **42**, 4370). Darstellung aus 2-Chlor-phenol-sulfonsäure-(4): Hazard-Flamand, D. R. P. 141751; *C.* **1903 I**, 1324.

o-Chlor-phenol riecht unangenehm und anhaftend (Faust, Müller, *A.* **173**, 303). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +7° (Kramers, *A.* **173**, 331). Beim Abkühlen des bei +7° schmelzenden o-Chlor-phenols (α-Modifikation) auf —50° erhält man eine β-Modi-

fikation vom Schmelzpunkt 0°, welche in weißen undurchsichtigen Würfeln krystallisiert; unter noch nicht festgestellten Bedingungen entsteht noch eine dritte Modifikation vom Schmelzpunkt —4,1° (OSTROMYSSLENSKI, *Ph. Ch.* **57**, 347). Kp_{760}: 175—176° (korr.) (KR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 601; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 347. Kryoskopische Konstante k: 77,2 (JONA, *G.* **39** II, 301). Ultraviolette Fluorescenz: LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2991. Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 446. Über die elektrolytische Dissoziationskonstante vgl.: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 295; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 735. Salzbildungsvermögen: THIEL, ROE. o-Chlorphenol löst sich beim Schütteln in konz. Sodalösung bei Zimmertemperatur und wird beim Einleiten von CO_2 wieder ausgefällt (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372). Messung des Hydrolysegrades von o-Chlor-phenol-Natrium durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit: HANTZSCH, *B.* **32**, 3078; durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats: HA., *B.* **32**, 3082. — o-Chlor-phenol liefert beim Erhitzen mit PCl_5 o-Dichlor-benzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 40). Beim Nitrieren mit verd. Salpetersäure entstehen 6-Chlor-2-nitro-phenol und 2-Chlor-4-nitro-phenol (FAU., MÜ., *A.* **173**, 306); mit konz. Salpetersäure erhält man 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (FAU., MÜ.; vgl. GRIESS, *A.* **109**, 286; ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 96; *J.* **1872**, 607). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Brenzcatechin (FAU., MÜ.); daneben bildet sich auch Resorcin (NOELTING, *B.* **9**, 1794; CHANDELON, *B.* **16**, 1750; vgl. N., STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908** I, 1051; TIJMSTRA Bz., *C.* **1906** I, 1051). Beim Erhitzen mit Natronlauge (D: 1,53) unter Druck entsteht ausschließlich Brenzcatechin (MERCK, D. R. P. 84828; *Frdl.* **4**, 114). Auch bei Anwendung von Kaliumcarbonat wird nur Brenzcatechin gebildet (TIJMSTRA Bz.). BAYER & Co. (D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81) erhielten durch 1-stdg. Einw. von 40%iger Formaldehydlösung, konz. Salzsäure und Schwefelsäure auf o-Chlor-phenol bei 50° ein Chlor-oxy-benzylchlorid $C_6H_3Cl(OH)\cdot CH_2Cl$ vom Schmelzpunkt 112° (Syst. No. 527a); STOERMER, BEHN (*B.* **34**, 2459) erhielten beim 8—14-tägigem Stehenlassen einer unter Eiskühlung mit HCl gesättigten Mischung von o-Chlorphenol mit 40%iger Formaldehydlösung ein Chlor-oxy-benzylchlorid vom Schmelzpunkt 93°. Mit wäßr. Formaldehydlösung und Ammoniak bildet o-Chlor-phenol ein gelbes Kondensationsprodukt (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 200064; *C.* **1908** II, 359). Läßt man auf o-Chlor-phenol Formaldehyd und eine aromatische Hydroxylaminverbindung bezw. die Sulfonsäure einer solchen einwirken, so erhält man nach Zersetzung des Kondensationsproduktes 3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Trocknes o-Chlor-phenol-Natrium gibt beim Erhitzen mit CO_2 im Autoklaven auf 140—150° das Natriumsalz der 3-Chlor-2-oxy-benzoesäure (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 22). Erhitzt man o-Chlor-phenol mit CCl_4 in alkoholisch-alkalischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 125° bis 136°, so entsteht 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure (HASSE, *B.* **10**, 2192). Beim Erhitzen von o-Chlor-phenol mit Benzilsäure und $SnCl_4$ in siedendem Benzol entsteht 3-Chlor-4-oxy-triphenylessigsäure (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 65). o-Chlor-phenol liefert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 3-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$ (Syst. No. 2112) (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098); MC PHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* **30**, 819. — $C_6H_4Cl\cdot O\cdot AlCl_2$. *B.* Aus o-Chlor-phenol und $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183). Krystallpulver. F: 207—210°. Schwer löslich in CS_2.

Verbindung von o-Chlor-phenol mit Pikrinsäure s. Syst. No. 523.

Methyl-[2-chlor-phenyl]-äther, o-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Chlor-phenol, Methyljodid und methylalkoholischem Kali bei 130° (FISCHLI, *B.* **11**, 1463). Durch Erhitzen von Guajacol $HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ mit PCl_5 und Destillation des Produktes mit Wasserdampf (F., *B.* **11**, 1463). Aus o-Anisidin mittels der SANDMEYERschen Reaktion (WALLACH, HEUSLER, *A.* **243**, 237; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 583). — Kp: 195—196° (G.). Mit rauchender Salpetersäure entsteht Methyl-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-äther (F.; REVERDIN, *B.* **29**, 2598; R., ECKHARD, *B.* **32**, 2622). Mit $CSCl_2$ und $AlCl_3$ entsteht das Keton $CS(C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3)_2$ (G., *B.* **26**, 2872).

Äthyl-[2-chlor-phenyl]-äther, o-Chlor-phenetol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung des o-Chlor-phenols (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 39). — Flüssig. Kp: 208—208,5°.

[β-Brom-äthyl]-[2-chlor-phenyl]-äther $C_8H_8OClBr = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von o-Chlor-phenol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und $1^1/_2$ bis 2 Mol.-Gew. Äthylenbromid in Alkohol, neben wenig Äthylenglykol-bis-[2-chlor-phenyl]-äther (STOERMER, GOEHL, *B.* **36**, 2874). — Öl. Kp_{13}: 140—142°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Äthylenglykol-bis-[2-chlor-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben β-Brom-äthyl-[2-chlor-phenyl]-äther beim 4—5-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Chlor-phenol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Äthylenbromid in Alkohol (STOERMER, GOEHL, *B.* **36**, 2874). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Äther, Ligroin, schwerer in Alkohol.

Glycerin-mono-[2-chlor-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. o-Chlor-phenol und 2 Tln. Glycerin mit 1 Tl. Natriumacetat bei 200—210° im Leuchtgasstrom (EHLOTZKY, *M.* **30**, 667). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 56°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit KNO_2 gelb.

Essigsäure-[2-chlor-phenyl]-ester, [2-Chlor-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von o-Chlor-phenol mit Acetanhydrid + Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4370). — Öl, das in festem CO_2 + Äther zu konzentrisch gruppierten Prismen erstarrt, die bei —20,5° bis —19,5° wieder schmelzen. Kp_{15}: 103° (korr.). D_4^{20}: 1,2166.

Kohlensäure-bis-[2-chlor-phenyl]-ester, Bis-[2-chlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot O)_2CO$. *B.* Man sättigt die wäßr. Lösung des o-Chlor-phenol-Natriums mit Phosgen (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 81375; *Frdl.* **4**, 1118). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55°.

3-Chlor-phenol, m-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$. *B.* Aus m-Chlor-anilin durch Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit Wasser (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 45; UHLEMANN, *B.* **11**, 116). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 10 g schwefelsaurem m-Chlor-anilin in 2 Liter Wasser mit den theoretischen Mengen Schwefelsäure und Natriumnitrit unter starker Abkühlung, läßt einige Zeit stehen und erhitzt dann auf dem Wasserbade; man schüttelt hierauf mit Äther aus und fraktioniert das in den Äther übergegangene m-Chlor-phenol (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 27). — Nadeln. F: 28,5° (U.). Kp: 214° (korr.) (B., K.). Löslichkeit in flüssigem CO_2: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 685. Kryoskopische Konstante k: 83,0 (JONA, *G.* **39** II, 302). Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 446. m-Chlor-phenol löst sich beim Schütteln mit konz. Sodalösung bei Zimmertemperatur und wird beim Einleiten von CO_2 wieder ausgefällt (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372). — Durch Eintragen von m-Chlor-phenol in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,42) und folgende Destillation mit Wasserdampf erhält man 5-Chlor-2-nitro-phenol (U.). Trägt man geschmolzenes m-Chlor-phenol in Salpetersäure (D: 1,297) unter Kühlung ein, so wird fast ausschließlich 3-Chlor-4-nitro-phenol gebildet (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 143449; *C.* **1903** II, 320). Mit Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure erhält man 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol (TIJMSTRA Bz., *R.* **21**, 293). Bei der Kalischmelze entsteht Resorcin (TIJMSTRA Bz., *C.* **1908** I, 1051). Durch Einw. eines mit Chlorwasserstoff bei —10° gesättigten Gemisches von Benzol, $AlCl_3$ und Blausäure auf eine Lösung von m-Chlor-phenol in Benzol und folgende Erwärmung und Dampfdestillation wird 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd erhalten (GATTERMANN, *A.* **357**, 334). Beim Erhitzen von m-Chlor-phenol-Natrium mit CO_2 im Autoklaven entsteht das Natriumsalz der 4-Chlor-2-oxy-benzoesäure (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 27). Beim Stehenlassen von m-Chlor-phenol mit Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 7-Chlor-4-methyl-cumarin $C_6H_3Cl\langle{C(CH_3):CH \atop O——CO}$ (Syst. No. 2464) (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2021). Bei der Kuppelung von m-Chlor-phenol mit Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung entsteht 2-Chlor-4-oxy-azo-benzol (Syst. No. 2112) (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). Desinfizierende Wirkung des m-Chlor-phenols: RAPP, *C.* **1907** II, 717.

Methyl-[3-chlor-phenyl]-äther, m-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Chlor-phenol durch Erhitzen mit Kali und Methyljodid in Methylalkohol (GATTERMANN, *A.* **357**, 349). Durch Diazotieren von m-Chlor-anilin und Erwärmen des erhaltenen m-Chlor-benzoldiazoniumsalzes mit Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 238). Aus diazotiertem Methyl-[3-amino-phenyl]-äther durch Kupferchlorür (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2626). — Öl. Kp_{728}: 191—192° (R., E.). Kp: 193° (C.), 193—194° (G.). Flüchtig mit Wasserdampf (R., E.). — Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 102—104° (S. 260), während mit Salpetersäure allein ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 81° krystallisierendes Nitrierungsprodukt erhalten wird (REVERDIN, PHILIPP, *B.* **38**, 3776; *Bl.* [3] **33**, 1322; *C.* **1906** I, 233).

Äthyl-[3-chlor-phenyl]-äther, m-Chlor-phenetol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von m-Chlor-phenol mit Äthyljodid, Alkohol und gepulvertem Ätzkali auf 100° (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{717}: 204—205° (korr.). D_4^{20}: 1,1712. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

Essigsäure-[3-chlor-phenyl]-ester, [3-Chlor-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von m-Chlor-phenol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4371). — Öl. Erstarrt im Kohlendioxyd-Äther-Kälte-

gemisch zu Nadeln, die bei —1,5° bis —0,5° schmelzen. Kp_{21}: 116,5° (korr.). D_4^{20}: 1,2209. Mischbar mit Alkohol, Eisessig, Äther, Ligroin.

Kohlensäure-bis-[3-chlor-phenyl]-ester, Bis-[3-chlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot O)_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf in Wasser gelöstes m-Chlor-phenol-Natrium (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 81375; *Frdl.* **4**, 1118). — F: 121°.

4-Chlor-phenol, p-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol unter Kühlung, neben o-Chlor-phenol (DUBOIS, *Z.* **1887**, 205; *J.* **1887**, 206; vgl. FAUST, MÜLLER, *A.* **173**, 303). Bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf Phenol (DUBOIS, *Z.* **1868**, 705; *J.* **1888**, 283; PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 210). Aus p-Brom-phenol durch SO_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temperatur (P., VITALE, *G.* **28** I, 216). Durch Diazotieren von p-Chlor-anilin und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit siedendem Wasser (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **6**, 94; *A.* **176**, 30). Durch Diazotieren von p-Amino-phenol und trockne Destillation des Platindoppelsalzes des erhaltenen Diazoniumchlorids (SCHMITT, COOK, *B.* **1**, 67). — Nadeln. Besitzt einen unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 125). F: 37° (BEI., K.), 41° (D.). Kp: 217° (BEI., K.). $D^{59,5}$: 1,306 (im flüssigen, nicht völlig reinen Zustande) (PE., B.-PR.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (PE., B.-PR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 601; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 347. Kryoskopische Konstante k: 85,8 (JONA, *G.* **39** II, 304). Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 446. Über die elektrolytische Dissoziationskonstante vgl.: BADER, *Ph. Ch.* **8**, 295; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **83**, 735. Salzbildungsvermögen: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 735. Absorptionsgeschwindigkeit für NH_3: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 316. 1 Mol.-Gew. p-Chlor-phenol löst sich in $2^3/_4$ Mol.-Gew. doppeltnormaler Sodalösung und wird durch Einleiten von CO_2 wieder ausgefällt (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). Bestimmung des Hydrolysegrades von p-Chlor-phenol-Natrium durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats: HANTZSCH, *B.* **32**, 3082. — Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf p-Chlor-phenol entsteht 4-Chlor-2-nitro-phenol (FAUST, SAAME, *A. Spl.* **7**, 190); mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) erhält man 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (DUBOIS, *Z.* **1867**, 206; *J.* **1887**, 613). Beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupferverbindungen unter Druck entsteht p-Amino-phenol (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 205415; *C.* **1909** I, 600). p-Chlor-phenol gibt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und Resorcin (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 126; PE., *B.* **8**, 1399; vgl. FAUST, *B.* **6**, 1022; NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908** I, 1051; TIJMSTRA Bz., *C.* **1908** I, 1051. Bei Anwendung von Kaliumcarbonat erhält man nur Hydrochinon (TIJMSTRA Bz.). — Aus p-Chlor-phenol und Chlormethylalkohol entsteht Chloroxybenzylchlorid $C_6H_3Cl(OH)\cdot CH_2Cl$ vom Schmelzpunkt 85° (Syst. No. 527a) (BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 82). Trocknes p-Chlor-phenol-Natrium liefert beim Erhitzen mit CO_2 im Autoklaven auf 140—150° das Natriumsalz der 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **38**, 19). Auch beim Erwärmen von p-Chlor-phenol mit Kaliumhydroxyd, CCl_4 und Alkohol in geschlossenem Rohr auf 140° erhält man 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure (HASSE, *B.* **10**, 2190). Beim Stehenlassen von p-Chlor-phenol mit Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 6-Chlor-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2464) (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2022). p-Chlorphenol geht beim Erhitzen mit primären Aminen der Fettreihe in Gegenwart von Kupferverbindungen unter Druck in N-Monoalkylderivate des p-Amino-phenols über (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 205415; *C.* **1909** I, 600). Beim Zusammenoxydieren von p-Chlor-phenol mit alkylierten p-Diaminen oder p-Amino-phenolen in wäßr. Lösung entstehen indophenolartige o-Chinonderivate; so erhält man mit Dimethyl-p-phenylendiamin die Verbindung

O, $N(CH_3)_2$, Cl, N

(Syst. No. 1769) (Höchster Farbw., D. R. P. 158091; *C.* **1905** I, 478). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in stark alkal. Lösung entsteht 5-Chlor-2-oxy-azobenzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$ (Syst. No. 2112) (KRAUSE, *B.* **32**, 126). Verwendung von p-Chlor-phenol zur Darstellung von o-Oxy-azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 210964; *C.* **1909** II, 243. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf ca. 200° erhält man Chinizarin (Syst. No. 806) (BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152).

NaC_6H_4OCl. *Darst.* Man vermischt die Lösungen von 1 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. p-Chlor-phenol in viel absol. Alkohol, verdunstet die Lösung im Wasserstoffstrome und trocknet dann bei 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 18). Krystallisiert aus sehr konz. alkoh. Lösung in Nadeln. Ist sehr hygroskopisch und färbt sich an der Luft sofort braun (V.). Löst sich im Gegensatz zu Phenolnatrium ziemlich leicht in absol. Äther (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 978). — $Cl_2Al\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. Krystalle. F: 185—187° (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183).

Methyl-[4-chlor-phenyl]-äther, p-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Chlor-phenol, CH_3I und KOH auf 120—140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 30). Beim Erhitzen von Anisol mit PCl_5 (HENRY, *B.* **2**, 710; AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 31).

Aus Anisol und SO_2Cl_2 unter Kühlung (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 226). Durch Diazotieren von p-Chlor-anilin und Erwärmen des erhaltenen p-Chlor-benzoldiazoniumsulfats mit Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 241). — Erstarrt nicht bei -18^0 (B., K.). Kp: 198—202° (B., K.); Kp_{759}: 197,7° (P., O.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (A.). — Bei der Nitrierung entsteht Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther neben 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2623). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr erfolgt Spaltung in Methylchlorid und p-Chlor-phenol (A.). Wird beim Behandeln mit Natrium und CO_2 nicht angegriffen (B., K.).

Äthyl-[4-chlor-phenyl]-äther, p-Chlor-phenetol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Chlor-phenol mit C_2H_5I und KOH auf 120—140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 30). Durch Chlorieren von Phenetol mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HALLOCK, *Am.* **2**, 258; *B.* **14**, 37). Aus Phenetol und SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 226). Aus Phenetol und PCl_5 auf dem Wasserbade (HENRY, *B.* **2**, 710; AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 33; A., MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4102). — Krystalle. F: 21° (B., K.), 20° (P., O.). Kp: 210—212° (B., K.), 212—214° (A., M.); $Kp_{758,1}$: 211,6° (korr.) (P., O.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure p-Chlor-phenol (A., M.). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,485) entstehen 4-Chlor-2-nitro-phenetol und 4-Chlor-2.6-dinitro-phenetol (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 153).

Glycerin-mono-[4-chlor-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. p-Chlor-phenol und 2 Tln. Glycerin mit 1 Tl. Natriumacetat bei 200—210° im Leuchtgasstrom (EHLOTZKY, *M.* **30**, 664). — Krystalle (aus Benzol). F: 76°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach rosa Färbung. — Wird von Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) bei 150—160° unter Rückbildung von p-Chlor-phenol gespalten.

Essigsäure-[4-chlor-phenyl]-ester, [4-Chlor-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Phenylacetat unter Kühlung (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 175). Durch Kochen von p-Chlor-phenol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372). — Nadeln. F: 7—8° (W.). Kp: 226—228° (S.); $Kp_{12,5}$: 108° (korr.) (W.). D_4^{20}: 1,2248 (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (W.).

Kohlensäure-äthylester-[4-chlor-phenyl]-ester, Äthyl-[4-chlor-phenyl]-carbonat $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von $C_6H_4Cl\cdot O\cdot COCl$ (aus $COCl_2$ und p-Chlor-phenol-Natrium; vgl. BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 726) mit Äthylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 821). — Flüssig. Kp_{30}: 135—145°; D^0: 1,1726; n_D^{25}: 1,51700 (M.).

Kohlensäure-phenylester-[4-chlor-phenyl]-ester, Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von 2 At.-Gew. Chlor in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jod, neben Bis-[4-chlor-phenyl]-carbonat (BARRAL, *C. r.* **138**, 910). Als erstes Produkt beim Einleiten von Chlor in schmelzendes Diphenylcarbonat bei 90° (B.). Durch Einw. von p-Chlor-phenol-Kalium (in konz. wäßr. Lösung) auf Chlorameisensäure-phenylester $C_6H_5\cdot O\cdot COCl$ (in äther. Lösung) (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 825). — Nadeln. F: 95—96° (B.).

Kohlensäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester, Bis-[4-chlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot O)_2CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Chlor-phenol-Natrium und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Benzol bei 130—180° (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 81375; *Frdl.* **4**, 1117). Aus p-Chlor-phenol-Kalium in konz. wäßr. Lösung und Phosgen in Toluol (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 724). Durch Sättigen einer Lösung von Diphenylcarbonat in CCl_4 bei Gegenwart von Jod (5% des Carbonats) mit Chlor (BARRAL, *C. r.* **126**, 908; **138**, 910). Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Diphenylcarbonat bei 90° in Gegenwart von Jod, wobei zunächst Phenyl-[p-chlor-phenyl]-carbonat entsteht (B., *C. r.* **138**, 910). — Nadeln. F: 144—145° (B.), 154° (v. H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, Benzol, Äther, Alkohol, ziemlich in heißem Petroläther, leicht in heißem Benzol und Alkohol (B.).

☞ **4-Chlor-phenoxyessigsäure, 4-Chlor-phenylätherglykolsäure** $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erwärmen von Phenoxyessigsäure mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (MICHAEL, *Am.* **9**, 216). Aus Phenoxyessigsäure und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 239). — Prismen (aus Wasser). F: 151—152° (M.), 150—151° (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unzersetzt löslich in heißen Alkalien (M.). — Wird von Salzsäure bei 150° zu p-Chlor-phenol gespalten (P.).

Methylphosphinsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_3Cl_2P = (C_6H_4Cl\cdot O)_2P(O)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphit-jodmethylat (S. 188) (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1053). — Flüssig. Kp_{20}: ca. 245°.

Phosphorigsäure-tris-[4-chlor-phenyl]-ester, Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphit $C_{18}H_{12}O_3Cl_3P = (C_6H_4Cl\cdot O)_3P$. *B.* Durch Erhitzen von p-Chlor-phenol mit PCl_3 auf 150°

(MICHAELIS, ROCHOLL, *B.* 31, 1053). — Farblose Krystallmasse. F: 49°. Kp_{15}: 290—297°. — Addiert beim Erhitzen CH_3I. Verbindet sich mit Selen zu O.O.O-Tris-[p-chlor-phenyl]-monoselenophosphat $(C_6H_4Cl\cdot O)_3PSe$ (M., R.).

Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphit-jodmethylat $C_{19}H_{15}O_3Cl_3IP = (C_6H_4Cl\cdot O)_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphit und CH_3I (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* 31, 1053). — Gelbliche Kryställchen (aus Äther). F: 71°. — Liefert mit Natronlauge den Methylphosphinsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester (S. 187).

Phosphorsäure-mono-[4-chlor-phenyl]-ester, Mono-[4-chlor-phenyl]-phosphat, Mono-[p-chlor-phenyl]-phosphorsäure $C_6H_6O_4ClP = C_6H_4Cl\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid $C_6H_4Cl\cdot O\cdot POCl_2$ (s. u.) durch Wasser (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 877; K., *B.* 6, 944). — Krystalle. F: 80—81° (K., B.). Löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther (K., B.). — Zersetzt sich mit Wasser leicht in p-Chlor-phenol und Phosphorsäure (K.). PCl_5 wirkt lebhaft ein und erzeugt das Chlorid $C_6H_4Cl\cdot O\cdot POCl_2$, sowie p-Dichlor-benzol (K.). — $BaC_6H_4O_4ClP$. Krystalle (K., B., *B.* 5, 877).

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester, Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphat, Bis-[p-chlor-phenyl]-phosphorsäure $C_{12}H_9O_4Cl_2P = (C_6H_4Cl\cdot O)_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von p-Chlor-phenol mit $POCl_3$ in alkal. Lösung, neben Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphat (s. u.) (AUTENRIETH, *B.* 30, 2375). Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphat (A.). Bei Verfütterung von Tris-[p-chlor-phenyl]-phosphat im Tierkörper (A., v. VAMÓSSY, *H.* 25, 446). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 126—127°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, heißem Wasser (A.). — $NaC_{12}H_8O_4Cl_2P$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser (A.).

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-phenyl]-ester, Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{12}O_4Cl_3P = (C_6H_4Cl\cdot O)_3PO$. *B.* Beim Schütteln von p-Chlor-phenol mit $POCl_3$ in kalter alkal. Lösung, neben Bis-[p-chlor-phenyl]-phosphorsäure (AUTENRIETH, *B.* 30, 2375; A., VAMÓSSY, *H.* 25, 446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°; ziemlich leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (A.). — Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge KOH in Alkohol entsteht Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphorsäure (A.). Für Hunde ungiftig; bildet im tierischen Organismus Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphorsäure (A., V.).

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-chlorid $C_{12}H_8O_3Cl_3P = (C_6H_4Cl\cdot O)_2POCl$. *B.* Beim Erwärmen des Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-esters mit der berechneten Menge PCl_5 (AUTENRIETH, *B.* 30, 2376). — Nadeln.

Phosphorsäure-[4-chlor-phenyl]-ester-dichlorid $C_6H_4O_2Cl_3P = C_6H_4Cl\cdot O\cdot POCl_2$. *B.* Entsteht neben p-Dichlor-benzol beim Erhitzen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 876; K., *B.* 6, 944). Aus der p-Chlorphenylphosphorsäure durch PCl_5 (K.). — Flüssig. Kp: 265° (K.). — Gibt mit Wasser p-Chlorphenylphosphorsäure (K.).

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-amid $C_{12}H_{10}O_3NCl_2P = (C_6H_4Cl\cdot O)_2PO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphorsäure-chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak unter Kühlung (AUTENRIETH, *B.* 30, 2376). — Blättchen aus Alkohol. F: 152°. Ziemlich beständig gegen wäßr. Alkalien.

Monothiophosphorsäure-O.O.O-tris-[4-chlor-phenyl]-ester, O.O.O-[Tris-4-chlor-phenyl]-monothiophosphat $C_{18}H_{12}O_3Cl_3SP = (C_6H_4Cl\cdot O)_3PS$. *B.* Durch Einw. von $PSCl_3$ auf p-Chlor-phenol in alkal. Lösung, neben Monothiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-chlorid (s. u.) (AU., HILDEBRAND, *B.* 31, 1108). — Tafeln (aus viel Alkohol). F: 113° bis 114°. Ziemlich leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Monothiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-chlorid $C_{12}H_8O_2Cl_3SP = (C_6H_4Cl\cdot O)_2PSCl$. *B.* Aus $PSCl_3$ und p-Chlor-phenol in alkalischer Lösung, neben O.O.O-Tris-[4-chlor-phenyl]-monothiophosphat (AUTENRIETH, H., *B.* 31, 1109). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92°.

Monothiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-amid $C_{12}H_{10}O_2NCl_2SP = (C_6H_4Cl\cdot O)_2PS\cdot NH_2$. *B.* Durch Stehenlassen von Monothiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenyl]-ester-chlorid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* 31, 1109). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Monoselenophosphorsäure-O.O.O-tris-[4-chlor-phenyl]-ester, O.O.O-Tris-[4-chlor-phenyl]-monoselenophosphat $C_{18}H_{12}O_3Cl_3PSe = (C_6H_4Cl\cdot O)_3PSe$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Phosphorigsäure-tris-[4-chlor-phenyl]-ester $(C_6H_4Cl\cdot O)_3P$ mit Selen (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* 31, 1055). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Sehr beständig.

2.4-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen 2.6-Dichlor-phenol bei 2-tägigem Einleiten von Chlor in 500 g geschmolzenes Phenol (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 180; vgl. LAURENT, *A. ch.* [2] **63**, 27, 37; [3] **3**, 210; *A.* **23**, 61; **43**, 212), sowie beim Chlorieren von Phenol mittels alkal. Natriumhypochloritlösung (CHANDELON, *B.* **16**, 1751). Bei der Chlorierung von Salicylsäure in Kalilauge (in Gegenwart von mehr als 3 KOH) (TARUGI, *G.* **30** II, 489). Durch Erhitzen von 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure mit Kalk (HECHT, *Am.* **12**, 505; ZINCKE, *A.* **261**, 254; T., *G.* **30** II, 488). — Sechsseitige Nadeln (aus Benzol). Geruch unangenehm und anhaftend (F.). F: 43° (F.). Kp: 209—210° (F.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° ca. 0,45 Tle. (MOSSO, *J.* **1887**, 1300). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1\times10^{-8}$ (HANTZSCH, *B.* **32**, 3070). Die Lösung in schwachem Alkohol reagiert sauer (F.). Salzbildungsvermögen: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 735. Zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlensaure Alkalien und Erden, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen durch CO_2 größtenteils wieder ausgeschieden (F.). Bestimmung des Hydrolysegrades von 2.4-Dichlor-phenol-Natrium durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats: HANTZSCH, *B.* **32**, 3083. — Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man 4.6-Dichlor-2-nitrophenol (F.). Das Kaliumsalz liefert mit CO_2 bei 140° 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure (T.). — $NH_4C_6H_3OCl_2$. Tafeln. Verliert an der Luft alles Ammoniak (F.). — $KC_6H_3OCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Täfelchen. Gibt an Wasser freie Säure ab (F.). — $AgC_6H_3OCl_2$. Gelblicher amorpher Niederschlag. Sehr unbeständig (F.). — $HO\cdot PbC_6H_3OCl_2$. Weißer, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag (F.). — Diäthylaminsalz. *B.* Aus Diäthylamin und 2.4-Dichlorphenol in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **39**, 2783). Krystalle (aus Äther); löslich in warmem Äther; beständig bei Zimmertemperatur (P.).

Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-äther, 2.4-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von Anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 510). Aus 4-Chlor-2-aminoanisol nach SANDMEYER (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2624). — Rhombische (MOREL, *A. ch.* [6] **20**, 514) Prismen. F: 27—28°; $Kp_{743,5}$: 232—233° (korr.); Kp_{16}: 125° (H.).

Äthyl-[2.4-dichlor-phenyl]-äther, 2.4-Dichlor-phenetol $C_8H_8OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dichlor-phenol-Kalium mit Äthyljodid (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 183). — Flüssig. Kp: 236—237°. Wird von wäßr. Kalilauge nicht verändert.

Essigsäure-[2.4-dichlor-phenyl]-ester, [2.4-Dichlor-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Kochen von 2.4-Dichlor-phenol mit Acetylchlorid (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 184). — Flüssig. Kp: 244—245°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$.

Propionsäure-[2.4-dichlor-phenyl]-ester, [2.4-Dichlor-phenyl]-propionat $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 255—257° (GARZINO, *B.* **25** Ref., 120).

Kohlensäure-[4-chlor-phenyl]-ester-[2.4-dichlor-phenyl]-ester, [4-Chlor-phenyl]-[2.4-dichlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_7O_3Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Als erstes Produkt beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Diphenylcarbonat bei 140° in Gegenwart von Jod, neben einer sehr geringen Menge eines unterhalb 100° schmelzenden Isomeren (BARRAL, *C. r.* **138**, 911). — Weiße Nadeln. F: 115°.

Kohlensäure-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-ester, Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_6O_3Cl_4 = (C_6H_3Cl_2\cdot O)_2CO$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in geschmolzenes Diphenylcarbonat bei 140° in Gegenwart von Jod, wobei ein Gemisch von zwei Isomeren, α und β, entsteht (BARRAL, *C. r.* **138**, 911).

α-Form. Weiße Nadeln. F: 122—123°.

β-Form. Weiße Nadeln. F: 88—89°.

α-[2.4-Dichlor-phenoxy]-propionsäure, 2.4-Dichlor-phenyläthermilchsäure $C_9H_8O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (BISCHOFF, *B.* **33**, 1604). — Prismen (aus Aceton). F: 117—118°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

α-[2.4-Dichlor-phenoxy]-propionsäure-äthylester, 2.4-Dichlor-phenyläthermilchsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4-Dichlor-phenol-Natrium mit α-Brom-propionsäure-äthylester (BI., *B.* **33**, 1604). — Öl. Kp_{12}: 173—176°.

α-[2.4-Dichlor-phenoxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4-Dichlor-phenol-Natrium mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester (BI., *B.* **33**, 1604). — Flüssig. Kp_{10}: ca. 165°.

2.5-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot OH$. *B.* Man diazotiert eine Lösung von 45 g 2.5-Dichlor-anilin in 150 ccm konz. Schwefelsäure mit einer Lösung von 21 g Natrium-

nitrit in 150 ccm konz. Schwefelsäure bei $+20^0$ und kocht mit 150 ccm Wasser über kleiner Flamme (NOELTING, KOPP, *B.* **36**, 3510). — Strahlig-krystallinische Masse von starkem und anhaftendem Phenolgeruch. F: 58°. Kp_{744}: 211°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, schwer in Wasser. Die Lösung in verd. Alkohol rötet Lackmuspapier und gibt mit $FeCl_3$ eine sehr geringe Färbung. Zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlensaure Alkalien.

Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-äther, 2.5-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 5-Chlor-2-amino-anisol durch Kupferchlorür (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2625). — Krystalle (aus Alkohol). F: 24°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.6-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$. *B.* Neben 2.4-Dichlor-phenol beim 2-tägigen Einleiten von Chlor in Phenol (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 181 Anm.) oder beim Behandeln einer wäßr. Phenollösung mit alkal. Natriumhypochloritlösung (CHANDELON, *B.* **16**, 1752). Bei der Chlorierung von p-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung bei Gegenwart von mehr als 3 KOH (TARUGI, *G.* **30 II**, 491) oder durch Erhitzen von 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure mit Kalk (ZINCKE, *A.* **261**, 251; T.). Man diazotiert 2.6-Dichlor-4-amino-phenol in schwefelsaurer Lösung und kocht das Diazoniumsulfat mit Wasser und Soda (SEIFART, *A. Spl.* **7**, 203). — Feine Nadeln. F: 65° (S.). Kp: 218—220° (S.). Mischt sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis (S.). — Beim Nitrieren erhält man 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol (T.). Das Kaliumsalz liefert mit CO_2 bei 140° 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure (T.).

3.4-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Diazoniumverbindung des 3.4-Dichlor-anilins durch Verkochen mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156333; *C.* **1904 II**, 1672). — Nadeln. F: 64—65°. Kp: 145—146°.

3.5-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-anilin durch Diazotierung und Verkochen mit H_2SO_4 (BLANKSMA, *R.* **27**, 29). — Krystalle (aus Petroläther). Leicht löslich in Alkohol. F: 68°. Kp_{757}: 233°.

Methyl-[3.5-dichlor-phenyl]-äther, 3.5-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-phenol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BLANKSMA, *R.* **27**, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39°. Löslich in Petroläther.

2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren des 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-4-amino-phenols in wäßr. alkoh. Lösung und anhaltendes Kochen des entstandenen Trichlordiazophenols (Syst. No. 2199) mit absol. Alkohol (HIRSCH, *B.* **13**, 1908; LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 376). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht intensiv phenolartig. (L.). F: 55° (H.), 53—54° (L.). Kp: 248,5—249,5° (H.), 252—253° (L.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (L.). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig (L.). — Liefert mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung das 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol (L.). Gibt beim Erwärmen mit roter rauchender Salpetersäure erst das 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol und dann Trichlor-p-chinon (L.). Mit PCl_5 entsteht im Rohr bei 210—220° Pentachlorbenzol (L.).

Äthyl-[2.3.5 oder 2.3.6-trichlor-phenyl]-äther, 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-phenetol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-phenol-Natrium in alkoh. Lösung mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 378). — Flüssig. Kp: 245—246°. — Wird durch alkoh. Ammoniak in Trichlorphenol zurückverwandelt.

Essigsäure-[2.3.5 oder 2.3.6-trichlor-phenyl]-ester, [2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlorphenol mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 379). — Flüssig. Kp: 258—259°.

2.4.6-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Chlormonoxyd auf Benzol in kleiner Menge, neben anderen Produkten (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 726). Beim längeren Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A. ch.* [2] **63**, 27, 30; [3] **3**, 206; *A.* **23**, 61; **43**, 209). Durch Einw. einer Natriumhypochloritlösung auf eine wäßr. Phenollösung bei 60—70° (CHANDELON, *Bl.* [2] **36**, 123). Neben Trichlor-p-chinon und Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) bei der Behandlung von Phenol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 57, 62; GRAEBE, *A.* **146**, 8, 12). Beim Einleiten von Chlor in Phenyl-benzyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, neben Benzylchlorid (SINTENIS, *A.* **161**, 338). Beim Einleiten

von Chlor in eine Lösung von 2.4.6-Tribrom-phenol in Eisessig in der Siedehitze (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* **4**, 604). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Saligenin (PIRIA, *A.* **56**, 47). Bei der Einw. einer Lösung von 4 Mol.-Gew. KOCl auf die Lösung von 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat unter Eiskühlung, neben chlorierten Salicylsäuren (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **36**, 3294, 3301). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von phenolsulfonsaurem Kalium (VOGEL, *J. pr.* [1] **94**, 449; *J.* **1865**, 523). Bei der Einw. von Chlor auf Anilin in salzsaurer Lösung, neben geringen Mengen 2.4.6-Trichlor-anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 68; **53**, 8, 35). Aus 2.4.6-Trichlor-anilin durch Diazotieren und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in eine auf 145° erhitzte Mischung von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat (CAIN, NORMANN, *Soc.* **89**, 24). Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 330, 335; **25**, 472 Anm.; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 500; *J. pr.* [1] **25**, 472). — *Darst.* Man leitet trocknes Chlor in Phenol, am Ende unter Erwärmung, ein, bis der Schmelzpunkt des gebildeten Chlorphenols ca. 67° ist, destilliert und fraktioniert dann (FAUST, *A.* **149**, 149). Man löst 10 g Phenol in der Wärme in 20 g Wasser und 10 g Natronlauge, gießt die Lösung in 400 ccm konz. käufliches Eau de Javelle (pro Liter ca. 30 Liter aktives Chlor enthaltend), erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis sie sich bei 75° bis 80° trübt, und kühlt sie dann rasch ab; man löst das ausgeschiedene Produkt durch Zusatz von Wasser, versetzt die kalte Flüssigkeit mit so viel (ca. 30 ccm) Natriumdisulfitlösung (D: 1,30), bis sie auf Zusatz von Salzsäure keinen roten Niederschlag mehr, sondern eine weiße Fällung gibt, fällt das Trichlorphenol durch Salzsäure völlig aus und schmilzt es auf dem Wasserbade in der Mutterlauge; das nach dem Erkalten ausgeschiedene Trichlorphenol reinigt man durch Wasserdampfdestillation. Ein Überschuß an Eau de Javelle ist zu vermeiden (LÉGER, *C. r.* **146**, 695; *Bl.* [4] **3**, 579).

Nadeln oder Säulen. F: 67—68° (FAUST, *A.* **149**, 150), 67° (DACCOMO, *B.* **16**, 1163), 66—67° (korr.) (LÉGER, *C. r.* **146**, 696; *Bl.* [4] **3**, 581). Kp: 243,5—244,5° (F.). Flüchtig mit Wasserdampf (F.). 1000 Tle. Wasser lösen bei 11,2° 0,51 Tle.; bei 25,4° 0,858 Tle.; bei 96° 2,43 Tle. (DAC.). Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (LAURENT, *A. ch.* [2] **63**, 30; *A.* **23**, 63). Über isomorphe Mischungen von 2.4.6-Trichlor-phenol mit 2.4.6-Tribrom-phenol vgl. KÜSTER, WÜRFEL, *Ph. Ch.* **50**, 74. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 10×10^{-8} (HANTZSCH, *B.* **32**, 3070). Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 229. Die Lösung in verd. Alkohol reagiert sauer (F.). 2.4.6-Trichlor-phenol bindet unter Kühlung mit Eiswasser 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009). — 2.4.6-Trichlor-phenol liefert beim Einleiten von salpetriger Säure in seine alkoh. Lösung 2.6-Dichlor-p-chinon (WESELSKY, *B.* **3**, 646; LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 381). Auch bei der Einw. von kalter roter Salpetersäure erhält man 2.6-Dichlor-p-chinon (F., *A.* **149**, 153; vgl. CHANDELON, *Bl.* [2] **36**, 120; LING, *Soc.* **61**, 559). Salpeterschwefelsäure reagiert mit 2.4.6-Trichlor-phenol gleichfalls unter Bildung von 2.6-Dichlor-p-chinon; läßt man sie jedoch auf die Ester des 2.4.6-Trichlor-phenols, z. B. auf das Propionat einwirken, so entsteht zunächst [2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenyl]-propionat und dann 3.5-Dichlor-2-nitro-p-chinon (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1170). 2.4.6-Trichlor-phenol gibt mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,41) und etwas Salzsäure Trichlor-p-chinon und Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) (LÉGER). Läßt man auf eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol in Eisessig Chromsäure in essigsaurer Lösung bei 30—40° einwirken, so erhält man 2.6-Dichlor-p-chinon (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 481; vgl. LING). LEVY, SCHULTZ (*A.* **210**, 160) erhielten durch Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Chromsäure in Eisessig Tetrachlor-p-chinon. Die Behandlung von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure führt gleichfalls zu Tetrachlor-p-chinon (vgl. LE., SCHU.). 2.4.6-Trichlor-phenol geht auch beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Tetrachlor-p-chinon über (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 62; vgl. GRAEBE, *A.* **146**, 12). Durch Einw. von Chlor auf in Salzsäure verteiltes 2.4.6-Trichlor-phenol (BENEDIKT, *M.* **4**, 233), oder von Chlorkalklösung auf eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol in Eisessig (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 545) entsteht Tetrachlorcyclohexadienon (Syst. No. 620). Chloriert man 2.4.6-Trichlor-phenol in Gegenwart von $SbCl_3$, Jod oder $FeCl_3$ bei 70—75°, bis eine der Tetrachlorierung entsprechende Gewichtszunahme eingetreten ist, so erhält man 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (BARRAL, GROSFILLEX, *Bl.* [3] **27**, 1175), analog bei 135—140° Pentachlorphenol (BA., JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 823; vgl. BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* **4**, 606). Die Chlorierung in Gegenwart von $SbCl_5$ bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur führt zu 1.2.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620) (BA., *Bl.* [3] **11**, 559) und drei Oktachlorcyclohexenonen (Syst. No. 616) (BA., *Bl.* [3] **13**, 490). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol in verd. Natronlauge entsteht 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)(?) $\begin{matrix} OC\cdot CCl_2 \\ | \\ ClHC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ (?) Syst. No. 1397) (HANTZSCH, *B.* **20**, 2785, 2794; vgl. HANTZSCH, *B.* **22**, 1246). Bei Behandlung von 2.4.6-Trichlor-phenol mit $FeCl_3$ wird 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol gebildet (DACCOMO, (*B.* **16**, 1163). Beim Kochen mit PCl_3 und folgendem Erhitzen mit PCl_5 auf 200—300°

entstehen 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol und das Chlorid des Phosphorsäure-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-esters (ZAHARIA, *Bulet.* **4**, 131; *C.* **1896** I, 100; vgl. LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 385). Mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfit bei 170° in geschlossenem Rohr entstehen 4.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) und 4-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.6) (ARMSTRONG, HARROW, *Soc.* **29**, 474; *J.* **1876**, 447).

$NH_4C_6H_2OCl_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (LAURENT, *A. ch.* [2] **63**, 33; [3] **3**, 207; *A.* **23**, 64; **43**, 210), ziemlich schwer in Alkohol (CHANDELON, *Bl.* [2] **38**, 121). Verliert an der Luft Ammoniak (FAUST, *A.* **149**, 152). — $KC_6H_2OCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln (F.; CH.). — $AgC_6H_2OCl_3 + H_2O$. Gelb, sehr beständig (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4879; vgl. L., *A. ch.* [3] **3**, 209; *A.* **43**, 210). — $Mg(C_6H_2OCl_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Ba(C_6H_2OCl_3)_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. Verliert das Wasser bei 140° (F.). — $Pb(C_6H_2OCl_3)_2$. Feine Prismen (F.). — $4Pb(C_6H_2OCl_3)_2 + PbO$. Krystallpulver (F.).

Methyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 521). Entsteht neben Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-stibintrichlorid $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$ (Syst. No. 2331) durch 6-stdg. Einleiten von Chlor bei 0° in die Lösung von 1 Tl. Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3Sb$ in 15 Tln. Chloroform (LÖLOFF, *B.* **30**, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60°; $Kp_{738,2}$: 240° (korr.) (H.). Sublimiert bei Zimmertemperatur (H.). — Wird von siedender wäßr. Jodwasserstoffsäure nur bei Zusatz von Eisessig verseift (BOYD, PITMAN, *Soc.* **87**, 1256).

Äthyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-phenetol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trichlor-phenol-Kalium mit Äthyljodid (FAUST, *A.* **149**, 152). — Prismen. F: 43—44°. Kp: 246°.

Essigsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Acetylchlorid (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 185). — Flüssig. Kp: 261—262°.

Propionsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-propionat $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und Propionylchlorid (DACCOMO, *B.* **18**, 1163). — Flüssig. Kp: 262,5—264,5°.

Buttersäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-butyrat $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und Butyrylchlorid (DACCOMO, *B.* **18**, 1163). — Flüssig. Kp: 272—275°.

Isovaleriansäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-isovalerianat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und Isovalerylchlorid (DACCOMO, *B.* **16**, 1163). — Flüssig. Kp: 281—284°.

Kohlensäure-[x.x-dichlor-phenyl]-ester-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, [x.x-Dichlor-phenyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_5O_3Cl_5 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch einen Monat langes Einleiten von Chlor in geschmolzenes Diphenylcarbonat bei 150—155° in Gegenwart von Jod, neben dem Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbonat (BARRAL, *C. r.* **138**, 911). — Weiße Nadeln. F: 94°.

Kohlensäure-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_4O_3Cl_6 = (C_6H_2Cl_3\cdot O)_2CO$. *B.* Durch einen Monat langes Einleiten von Chlor in geschmolzenes Diphenylcarbonat bei 150—155° bei Gegenwart von Jod, als unter diesen Bedingungen höchste Chlorierungsstufe neben [x.x-Dichlor-phenyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-carbonat (BARRAL, *C. r.* **138**, 911). Analog durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Diphenylcarbonat in CCl_4 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (B., *C. r.* **136**, 980). Neben niedrigeren und höheren Chlorierungsstufen durch Chlorieren von Diphenylcarbonat in Gegenwart von $SbCl_5$ (B., *C. r.* **138**, 981). Durch Einw. von $COCl_2$ auf eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol in Alkali bezw. durch Zersetzung von (aus 2.4.6-Trichlor-phenol-Natrium und 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ hergestelltem, nicht näher beschriebenem) Chlorameisensäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester beim Kochen (B., MOREL, *Bl.* [3] **21**, 724, 726; B., *C. r.* **138**, 911). — Nadeln. F: 153—154°; schwerer löslich als die niedriger chlorierten Diphenylcarbonate (B., *C. r.* **138**, 911).

2.4.6-Trichlor-phenoxyessigsäure, 2.4.6-Trichlor-phenylätherglykolsäure $C_8H_5O_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trichlor-phenol-Natrium mit Chloressigsäureäthylester entsteht der Äthylester, den man mit Kali verseift (BISCHOFF, *B.* **33**, 1605). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und kaltem Benzol.

2.4.6-Trichlor-phenoxyessigsäure-äthylester, 2.4.6-Trichlor-phenylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_9O_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden

Artikel. — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 41°; Kp_8: 180°; in organischen Mitteln löslich (B., *B.* 33, 1605).

Phosphorsäure-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-phosphat, Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-phosphorsäure $C_{12}H_5O_4Cl_6P = (C_6H_2Cl_3\cdot O)_2PO\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol durch Kochen von 50 g 2.4.6-Trichlor-phenol mit 250 g PCl_3 und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 50 g PCl_5 auf 200—300°; durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser erhält man die Säure (ZAHARIA, *Bulet.* 4, 131; *C.* 1896 I, 100). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 230°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther und kochendem Wasser. — Wird von Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° nur teilweise in H_3PO_4 und 2.4.6-Trichlor-phenol gespalten. — $NH_4C_{12}H_4O_4Cl_6P$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{12}H_4O_4Cl_6P)_2$. Nadeln (aus heißem Wasser).

Phosphorsäure-methylester-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester, Methyl-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-phosphat $C_{13}H_7O_4Cl_6P = (C_6H_2Cl_3\cdot O)_2\cdot PO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-phosphorsäure und CH_3I (Z., *Bulet.* 4, 132; *J.* 1896, 1176). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Kohlensäure-[x.x-dichlor-phenyl]-ester-[x.x.x-trichlor-phenyl]-ester, [x.x-Dichlor-phenyl]-[x.x.x-trichlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_5O_3Cl_5 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Bei der Chlorierung von Diphenylcarbonat in Gegenwart von $SbCl_5$ in geringer Menge neben anderen Produkten (BARRAL, *C. r.* 136, 981). — Weiße Nadeln. F: gegen 130°.

2.3.4.6-Tetrachlor-phenol $C_6H_2OCl_4 = C_6HCl_4\cdot OH$. *B.* Man leitet 14 Tage lang bei 80° einen Chlorstrom durch Phenol oder man behandelt Phenol so lange mit trocknem Chlor, bis es zum größten Teil in Trichlorphenol übergegangen ist, setzt dann 4—5% $SbCl_3$ oder 2—3% Jod oder 5—6% $FeCl_3$ zu und fährt mit dem Einleiten von Chlor bei 70—75° fort, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist (BARRAL, GROSFILLEX, *Bl.* [3] 27, 1175, 1176). Man behandelt unter Kühlung 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3) $Cl_2C<\begin{matrix}CCl=CCl\\CHCl\cdot CCl_2\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 616) in Eisessig mit Zinnchlorür und Salzsäure (BILTZ, GIESE, *B.* 37, 4013; vgl. ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549). Beim Glühen von Tetrachlor-m-oxy-benzoesäure mit Kalk (ZINCKE, WALBAUM, *A.* 261, 246). — Nadeln (aus Ligroin). Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos; reizt zum Niesen (BA., GR.). F: 67° (Z., W.), 67,5° (BA., GR.), 69—70° (BI., GI.). Läßt sich im Vakuum bei 150° teilweise sublimieren (BA., GR.). Beginnt unter 40 mm Druck bei 190° unter Bräunung und Zersetzung zu sieden (BA., GR.). Kp_{15}: 150°; Kp_{23}: 164° (BI., GI.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (Z., W.), schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol, Ligroin, Chloroform, CS_2, ziemlich in heißem Petroläther (BA., GR.). — Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichlor-p-chinon oxydiert (Z., SCH.; BI., GI.). Bei der Chlorierung in Eisessig entsteht 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-1-on-(3) (Z., SCH.; BI., GI.). — NaC_6HOCl_4. Nadeln (aus Aceton + Ligroin) (BI., GI.).

Methyl-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-äther, 2.3.4.6-Tetrachlor-anisol $C_7H_4OCl_4 = C_6HCl_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol mit CH_3I in Natriummethylatlösung (BILTZ, GIESE, *B.* 37, 4015). Wurde in unreinem Zustand (vgl. BI., GI.) erhalten durch Chlorieren von Anisol in Gegenwart von Jod bei 60° (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 529). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 64—65°; leicht löslich, außer in Wasser (BI., GI.).

Äthyl-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-äther, 2.3.4.6-Tetrachlor-phenetol $C_8H_6OCl_4 = C_6HCl_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol durch Kochen mit Äthyljodid in Natriumäthylatlösung (BILTZ, GIESE, *B.* 37, 4016). — Nadeln (aus Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich, außer in Wasser.

Essigsäure-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester, [2.3.4.6-Tetrachlor-phenyl]-acetat $C_8H_4O_2Cl_4 = C_6HCl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol und Acetylchlorid (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549 Anm.). Durch 2-stdg. Kochen von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol mit Acetanhydrid (BILTZ, GIESE, *B.* 37, 4014). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65—66° (BI., GI.).

Kohlensäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_3O_3Cl_7 = C_6HCl_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Bei der Chlorierung von geschmolzenem Diphenylcarbonat in Gegenwart von $SbCl_5$, neben anderen Produkten (BARRAL, *C. r.* 136, 981). — Nadeln. F: 175—176°.

Kohlensäure-bis-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester, Bis-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-carbonat $C_{13}H_2O_3Cl_8 = (C_6HCl_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Bei der Chlorierung von Diphenylcarbonat in Gegenwart von $SbCl_5$, neben anderen Produkten (BARRAL, *C. r.* **138**, 981). Durch Einw. einer Lösung von $COCl_2$ in Toluol auf eine konz. wäßr. Lösung von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenolkalium (B.). — Weiße Nadeln. F: 155—156°.

„Trichlorphenolchlor" $C_6H_2OCl_4$ s. Tetrachlorcyclohexadienon, Syst. No. 620.

Pentachlorphenol $C_6HOCl_5 = C_6Cl_5 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Perchlorbenzol mit Glycerin und Natriumhydroxyd auf 250—280° (WEBER, WOLFF, *B.* **16**, 335). Man leitet Chlor in ein Gemisch von Phenol mit Antimontrichlorid bei 100°, dann 110° (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 458), oder besser in ein Gemisch von 2.4.6-Trichlor-phenol mit $SbCl_3$ bei 200° bis 220° (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* **4**, 606). Man leitet Chlor in Phenol ein, bis die Gewichtsvermehrung der Bildung von 2.4.6-Trichlor-phenol entspricht, und chloriert dann weiter unter Zusatz von 4—5% $SbCl_3$ oder 2—3% Jod oder 3—4% $FeCl_3$ bei 135—140° (BARRAL, JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 823). Bei der Einw. von Chlorjod auf Phenol entsteht 2.4.6-Trijodphenol, das bei weiterer Behandlung mit überschüssigem Chlorjod alles Jod abspaltet und in Pentachlorphenol übergeht (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 103; *J.* **1865**, 525). Aus 3.5-Dichlorphenol mit Chlorwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 32). Aus Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>CO$ (Syst. No. 620) durch Reduktion, am bequemsten mit Zinnchlorür + Salzsäure in Eisessig (BILTZ, *B.* **37**, 4009; BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4018). Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit Säurechloriden in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen Ester des Pentachlorphenols, welche bei der Verseifung Pentachlorphenol liefern (BA., *Bl.* [3] **13**, 340). Durch Kochen von 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3) (Syst. No. 616) mit wäßr. Aceton oder mit Kalium- oder Natriumacetat in Eisessig (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 549; BI., GI.). Aus 1.2.2.3.4.6.6-Heptachlor-1-methylal-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 668) beim Erhitzen mit 5 Tln. Eisessig und 3 Tln. Natriumdisulfitlauge oder mit 15 Tln. einer 10%igen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 238). Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung von Chlorisatin $C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>CO$ (Syst. No. 3206) oder Dichlorisatin (ERDMANN, *A.* **37**, 341; *J. pr.* [1] **22**, 272, 276; **25**, 472 Anm., 474; LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 497; *J. pr.* [1] **25**, 469). — *Darst.* Man leitet in 1 kg Phenol so lange Chlor ein, bis die Gewichtsvermehrung der Bildung von Trichlorphenol entspricht, fügt dann 30—40 g trocknes Eisenchlorid hinzu und leitet unter allmählichem Erhitzen auf 130—140° im Ölbade weiter so lange Chlor ein, bis die Gewichtsvermehrung der Bildung von Pentachlorphenol entspricht; man reinigt das Reaktionsprodukt von visköser Substanz durch Behandeln mit dem doppelten Gewicht Petroläther in der Kälte, entfernt aus dem Rückstand den Rest des Petroläthers durch Verdunsten, nimmt ihn in warmer Natronlauge auf, behandelt die Lösung zur Entfernung von färbenden Verunreinigungen mit 2—3% des Gewichtes von Pentachlorphenol an Natriumsuperoxyd, fällt die filtrierte Lösung mit etwas überschüssiger Salzsäure, wäscht das ausgeschiedene Pentachlorphenol mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Benzol um (BA., JA.).

Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 95). Ist isodimorph mit Pentabromphenol (FELS). Riecht nur in der Hitze sehr stechend; der Staub bewirkt heftiges Niesen (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 459). F: 190—191° (FELS; BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4018), 186—187° (M., W.; ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 238). Sublimiert in langen Nadeln (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 103; *J.* **1865**, 525; M., W.). Siedet nicht unzersetzt bei 309—310° unter 754,3 mm Druck (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 545). D^{22}: 1,978 (FELS). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, mäßig leicht in Benzol, wenig in kaltem Ligroin; löst sich langsam schon in kalter Alkalicarbonatlösung (M., W.). — Beim Erhitzen von Pentachlorphenol oder Pentachlorphenolkalium entsteht die Verbindung $(C_6OCl_4)_x$ (S. 195) (M., W.). Pentachlorphenol liefert bei der Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure Tetrachlor-p-chinon (M., W.; BI., GI., *B.* **37**, 4018) und Chlorpikrin; beim Erwärmen mit rauchender oder gewöhnlicher Salpetersäure entsteht weniger Tetrachlor-p-chinon (BA., *Bl.* [3] **27**, 272, 276). Mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhält man unter Zerstörung der Hauptmenge des Pentachlorphenols bei 80° etwas Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), bei 100° etwas Tetrachlor-p-chinon (BA., *Bl.* [3] **27**, 273, 276). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension von Pentachlorphenol in Salzsäure entsteht in der Kälte 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlorcyclohexen-(1)-on-(3), bei 80—90° Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) und etwas Tetrachlor-p-chinon, bei 100° nur Tetrachlor-p-chinon (BA., *Bl.* [3] **27**, 273, 276). BENEDIKT, SCHMIDT (*M.* **4**, 607) erhielten einmal bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in die salzsaure Suspension von Pentachlorphenol eine gelbe krystallinische Verbindung C_6OCl_6 [Hexachlorcyclo-

hexadienon (?), „Hexachlorphenol"] vom Schmelzpunkt 46°, welche beim Erhitzen Chlor abgab und bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure Pentachlorphenol lieferte (vgl. ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 537). Beim Chlorieren in Eisessiglösung entsteht in der Kälte α-Oktachlorcyclohexenon $\begin{matrix} Cl_2C\cdot CO\cdot CCl_2 \\ ClC:CCl\cdot CCl_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} Cl_2C\cdot CO\cdot CCl \\ Cl_2C\cdot CCl_2\cdot CCl \end{matrix}$ (Syst. No. 616) (BE., SCHM.; Z., SCHA., *B.* **27**, 537, 550), in der Wärme neben dieser Verbindung vorwiegend Hexachlorcyclohexadien-(1.4)-on-(3) (BI., GI.). Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod in geschlossenem Rohr auf ca. 300° entstehen Perchlorbenzol, CO_2, Perchlormethan und Perchloräthan (RUOFF, *B.* **9**, 1495). Auch beim Erhitzen mit PCl_5 wird Perchlorbenzol gebildet (M., W.). Wird von Natriumamalgam sehr langsam reduziert (M., W.). Pentachlorphenol wird von rauchender Schwefelsäure selbst in der Hitze nicht angegriffen (BA., *Bl.* [3] **27**, 272; BI., GI.).

$NH_4C_6OCl_5$. Krystallisiert nach JAMBON (*Bl.* [3] **23**, 827) mit $2H_2O$ und verliert beim Trocknen bei 110° Wasser und Ammoniak. Lange dünne Nadeln (aus heißem Ammoniak). F: 187—188° (NH_3-Entwicklung) (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4019). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 459; JA.). Zersetzt sich leicht an der Luft (JA.). — $LiC_6OCl_5 + H_2O$. Weiße Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Sehr leicht löslich in Wasser (JA.). — NaC_6OCl_5. Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: ca. 373°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (BI., GI.; vgl. M., W.). — $NaC_6OCl_5 + H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (JA.). — KC_6OCl_5. Nadeln (aus Ätheralkohol). Leicht löslich in absol. Alkohol und in Äther (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 459, 460). — $KC_6OCl_5 + H_2O$. Prismen. Verliert das Wasser bei 110°. Löslich in Wasser, absol. Alkohol und Äther (JA.). — $Cu(C_6OCl_5)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Amorphes rotbraunes Pulver. Verliert das Wasser bei 110°. Unlöslich in Wasser, selbst in der Wärme schwer löslich in Alkohol (JA.). — AgC_6OCl_5. Gelber Niederschlag (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 277; *A.* **37**, 342; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 499; *J. pr.* [1] **25**, 470), der sich beim Trocknen orange färbt (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4879). Verändert sich nicht am Licht (JA.). — $Mg(C_6OCl_5)_2 + 10 H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Schwer löslich in Wasser (JA.). — $Ca(C_6OCl_5)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (JA.). — $Sr(C_6OCl_5)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (JA.). — $Ba(C_6OCl_5)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (JA.). — $Zn(C_6OCl_5)_2 + H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (JA.). — $Hg(C_6OCl_5)_2 + 2 H_2O$. Amorphes gelbes Pulver. Verliert das Wasser bei 110° (JA.). — $Pb(C_6OCl_5)_2$. Weißes amorphes Pulver (JA.). — $Co(C_6OCl_5)_2 + 4 H_2O$. Violette Nadeln. Verliert das Wasser bei 110° (JA.). — $Ni(C_6OCl_5)_2 + 8 H_2O$. Grüne Nadeln. Verliert das Wasser bei 110°. Löslich in Wasser (JA.).

Perchlorphenylenoxyd $(C_6OCl_4)_x$. *B.* Beim Destillieren von Pentachlorphenolkalium oder bei längerem Kochen von Pentachlorphenol (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 460). Beim Behandeln von Pentachloranisol mit rauchender Schwefelsäure (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 546). Durch Erhitzen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620) (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 550 Anm.; vgl. H., *A. ch.* [6] **20**, 564) oder von 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlorcyclohexen-(1)-on-(3) (Syst. No. 616) (Z., SCH.; BILTZ, *B.* **37**, 4009) auf 260—270°, oder von 1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(4) (Syst. No. 616) auf 220° (Z., SCH.). Aus dem 1.2.2.3.4.6.6-Heptachlor-1-methylal-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 668) beim Erhitzen auf 240° unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Chlor und HCl (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 237). — Breite Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 320° (M., W.; Z., BR.), 325—326° (korr.) (BI.). Sublimiert in langen Nadeln (M., W.). Destilliert weit über 360° unzersetzt (M., W.). Kaum löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, wenig in heißem Terpentinöl, sehr leicht in kochendem Nitrobenzol (M., W.). — Wenig reaktionsfähig (M., W.; H.). Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht angegriffen (M., W.). PCl_5 wirkt selbst bei 240—250° nicht ein (M., W.). Beim Erhitzen mit $SbCl_5$ im Chlorstrome entsteht Tetrachlor-p-chinon (H.).

Methyl-pentachlorphenyl-äther, Pentachloranisol $C_7H_3OCl_5 = C_6Cl_5\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentachlorphenol durch Erhitzen mit CH_3I und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (WEBER, WOLFF, *B.* **18**, 336). Beim Chlorieren von Anisol in Gegenwart von Jod bei 60°, neben 2.3.4.6-Tetrachlor-anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 530, 544). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (WE., WO.). Sublimiert leicht (WE., WO.). Siedet nicht unzersetzt bei 289° (korr.) unter 745 mm (H.). Leicht löslich in Alkohol (WE., WO.).

Äthyl-pentachlorphenyl-äther, Pentachlorphenetol $C_8H_5OCl_5 = C_6Cl_5\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Pentachlorphenol mit Äthyljodid in Natriumäthylatlösung (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4019). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°. Leicht löslich, außer in Wasser.

Propyl-pentachlorphenyl-äther $C_9H_7OCl_5 = C_6Cl_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Pentachlorphenolsilber mit Propyljodid (BI., GI., *B.* **37**, 4019). — Prismen (aus Alkohol). F: 49—50°. Leicht löslich, außer in Wasser.

Butyl-pentachlorphenyl-äther $C_{10}H_9OCl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Pentachlorphenolsilber mit Butyljodid (Bi., Gr., *B.* **37**, 4020). — Wawellitartige Krystalle. F: 15,5—16,5°. Kp: ca. 343°.

Essigsäure-pentachlorphenylester, Pentachlorphenyl-acetat $C_8H_3O_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pentachlorphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Weber, Wolff, *B.* **18**, 336). Beim Erwärmen von Pentachlorphenol mit Acetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (Barral, *Bl.* [3] **13**, 344). Beim Erwärmen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ba.). — Nädelchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Offret, *Z. Kr.* **29**, 680; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 96). F: 147—148° (We., Wo.), 149,5—150,5° (Ba.). Leicht sublimierbar (We., Wo.). Leicht löslich in warmem Alkohol (We., Wo.). — Wird erst durch längeres Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 120° verseift (Ba.).

Propionsäure-pentachlorphenylester, Pentachlorphenyl-propionat $C_9H_5O_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit Propionylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ba., *Bl.* [3] **13**, 342). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78,5°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

Buttersäure-pentachlorphenylester, Pentachlorphenyl-butyrat $C_{10}H_7O_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit Butyrylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ba., *Bl.* [3] **13**, 342). — Nadeln. F: 59—62°.

Kohlensäure-methylester-pentachlorphenylester, Methyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_8H_3O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Pentachlorphenol und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in überschüssigem Methylalkohol mit einer 20%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ in Toluol bei 60—70° (Barral, *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 819). — Nadeln. F: 137°.

Kohlensäure-äthylester-pentachlorphenylester, Äthyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_9H_5O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Pentachlorphenol und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in überschüssigem Äthylalkohol mit einer 20%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ in Toluol bei 60—70° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820). — Prismen. F: 66°.

Kohlensäure-propylester-pentachlorphenylester, Propyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{10}H_7O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 58° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820).

Kohlensäure-isopropylester-pentachlorphenylester, Isopropyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{10}H_7O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 58° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820).

Kohlensäure-butylester-pentachlorphenylester, Butyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{11}H_9O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 59° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820).

Kohlensäure-isobutylester-pentachlorphenylester, Isobutyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{11}H_9O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Prismen. F: 58° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820).

Kohlensäure-isoamylester-pentachlorphenylester, Isoamyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{12}H_{11}O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 54° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 820).

Kohlensäure-allylester-pentachlorphenylester, Allyl-pentachlorphenyl-carbonat $C_{10}H_5O_3Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Krystalle. F: 57° (Ba., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 817, 821).

Kohlensäure-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester-pentachlorphenylester, [2.3.4.6-Tetrachlor-phenyl]-pentachlorphenyl-carbonat $C_{13}HO_3Cl_9 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6HCl_4$. *B.* Bei der Chlorierung von Diphenylcarbonat in Gegenwart von $SbCl_5$ bei 180—190°, neben anderen Produkten (Barral, *C. r.* **138**, 981). — Weiße Nadeln. F: 168—169°.

Kohlensäure-bis-pentachlorphenylester, Bis-pentachlorphenyl-carbonat $C_{13}O_3Cl_{10} = (C_6Cl_5 \cdot O)_2CO$. *B.* Bei der Chlorierung des Diphenylcarbonats in Gegenwart von $SbCl_5$ bei etwa 200° (Barral, *C. r.* **138**, 981). Aus Pentachlorphenolkalium und $COCl_2$ (Ba., *C. r.* **138**, 982; vgl. Ba., Morel, *Bl.* [3] **21**, 724, 726). Bei 8-stdg. Kochen von 30 g Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620) mit 80 g CS_2 und 13,3 g $AlCl_3$ (Ba., *Bl.* [3] **13**, 347). — Prismen. F: 258° (Ba., *C. r.* **138**, 982); F: 265—268°; unzersetzt flüchtig; kaum löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Benzol (Ba., *Bl.* [3] **13**, 347, 348).

Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester, Mono-pentachlorphenyl-phosphat, Mono-pentachlorphenyl-phosphorsäure $C_6H_2O_4Cl_5P = C_6Cl_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch

$^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Tetrachlor-o-chinon mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 200—210° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **24**, 927), oder von Tetrachlor-p-chinon mit PCl_5 (Z., FUCHS, *A.* **287**, 18; BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 420) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser. Durch Erhitzen des Hexachlor-cyclohexen-(1)-dions-(3.4 oder 4.5) (Syst. No. 668) mit PCl_5 auf 200—210° im geschlossenen Rohr (Z., K.; vgl. Z., *A.* **296**, 138; Z., K. H. MEYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7) oder von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) (Syst. No. 668) mit PCl_5 (Z., F.) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser. Aus Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) durch Erhitzen mit PCl_5 auf 130—135° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (BA.). — Silberglänzende Blättchen (aus Äther + Ligroin). Krystallisiert nach Z., K. und Z., F. wasserfrei und schmilzt bei 203°; enthält nach BA. $1H_2O$ und schmilzt bei 224°. Leicht löslich in Äther (Z., K.).

„Hexachlorphenol" C_6OCl_6 s. S. 194, Zeile 1 von unten.

c) Brom-Derivate des Phenols.

2-Brom-phenol, o-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br\cdot OH$. *B.* Entsteht neben p-Brom-phenol beim Bromieren von Phenol in Eisessig (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 171; MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 681). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 3-Brom-2-oxy-benzoesäure mit Wasser auf 180° (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2726). Aus o-Brom-anilin durch Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Wasser (KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; FITTIG, MAGER, *B.* **8**, 362). Aus o-Amino-phenol beim Austausch der NH_2-Gruppe durch Brom auf dem Wege der Diazotierung (MEL., ST., *Soc.* **73**, 685). Aus dem Äthyläther des 2-Brom-4-amino-phenols entsteht durch Diazotieren in alkoh. Lösung und Erwärmen der Äthyläther des o-Brom-phenols, welcher beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180—190° teilweise zu o-Brom-phenol verseift wird (HODUREK, *B.* **30**, 479). — *Darst.* Man leitet Bromdampf in auf 150—180° erhitztes Phenol (MERCK, D. R. P. 76597; *Frdl.* **3**, 846; *B.* **27** Ref., 957). Reinigung: Das technische o-Brom-phenol enthält größere Mengen Phenol, die man durch Ausäthern der Lösung des Rohproduktes in 10%iger Kaliumcarbonatlösung, mit der nur das o-Brom-phenol ein Salz bildet, entfernen kann (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). — Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Öl. Erstarrt nicht in der Kälte (FI., MA.). Kp: 194—195° (FI., MA.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 52; in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **18**, 601; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 347. — Beim Nitrieren in Eisessig (nicht über 22°) entstehen 2-Brom-4-nitro-phenol und 6-Brom-2-nitro-phenol (MEL., ST., *Soc.* **73**, 685). Bei weiterer Nitrierung in Eisessig entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (KÖRNER, *G.* **4**, 389; *J.* **1875**, 335; vgl. MEL., ST.). Gibt beim Schmelzen mit Kali Resorcin als Hauptprodukt und Brenzcatechin (FI., MA.; vgl. NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908 I**, 1051; TIJMSTRA Bz., *C.* **1908 I**, 1051). Beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck entsteht nur Brenzcatechin (MERCK, D. R. P. 84828; *Frdl.* **4**, 114).

Methyl-[2-brom-phenyl]-äther, o-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin durch Austausch von NH_2 gegen Br nach SANDMEYER (WALLACH, HEUSLER, *A.* **243**, 237; MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 256; GRANDE, *G.* **27 II**, 67). — Öl. Kp: 210° (M., GE.), 217,5—218° (GR.), 221—223° (W., H.). — Mit Salpetersäure und Essigsäure entsteht 2-Brom-4-nitro-anisol (REVERDIN, *B.* **29**, 2598). Mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupfer erhält man 2-Methoxy-diphenyläther $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (ULLMANN, STEIN, *B.* **39**, 623); mit Guajacol entsteht analog Bis-[2-methoxy-phenyl]-äther (U., ST.). Gibt mit Phthalylchlorid (Syst. No. 972) in Gegenwart von $AlCl_3$ Dibromphenolphthalein-dimethyläther $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2539) (GR.).

Äthyl-[2-brom-phenyl]-äther, o-Brom-phenetol $C_8H_9OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brom-4-amino-phenetol durch Diazotieren in alkoh. Lösung und Erwärmen (HODUREK, *B.* **30**, 479). — Flüssig. Kp: 218° (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 261), 222—226° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Geht, mit Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180—190° erhitzt, teilweise in o-Brom-phenol über.

[β-Brom-äthyl]-[2-brom-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 40 g o-Brom-phenol, 5,4 g Natrium und 80 g Äthylenbromid in 200 ccm Alkohol, neben kleinen Mengen Äthylenglykol-[bis-2-brom-phenyl]-äther (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2874). — Flüssig. Kp_{16}: 160—162°. Leicht löslich. — Liefert mit Natrium in Äther Cumaran $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 2366).

Äthylenglykol-bis-[2-brom-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben β-Brom-äthyl-[2-brom-phenyl]-äther aus o-Brom-phenol, Natrium und

Äthylenbromid in Alkohol (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2875). — Nadeln (aus Petroläther). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol, Petroläther.

Essigsäure-[2-brom-phenyl]-ester, [2-Brom-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von o-Brom-phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). — Ätherisch riechendes Öl. Kp_{35}: 149—150° (korr.). D_4^{20}: 1,4924. Mischbar mit Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin.

2-Brom-phenoxyessigsäure, 2-Brom-phenylätherglykolsäure $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 30 g o-Brom-phenol und 4 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 22,3 g Chloressigester entsteht der Äthylester, der durch Verseifen mit wäßr. Alkalien die Säure liefert (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2799). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 142,5° bis 143°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig.

2-Brom-phenoxyessigsäure-äthylester, 2-Brom-phenylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{16}: 160—170° (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2799).

2-Brom-phenoxyessigsäure-amid, 2-Brom-phenylätherglykolsäure-amid $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Brom-phenoxyessigsäure-äthylester und wäßr. Ammoniak (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2800). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol usw.

3-Brom-phenol, m-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br\cdot OH$. *B.* Aus m-Brom-anilin durch Diazotieren und Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Wasser (WURSTER, NOELTING, *B.* **7**, 905; KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; FITTIG, MAGER, *B.* **8**, 364). — *Darst.* Man diazotiert m-Brom-anilin in Methylalkohol und konz. Schwefelsäure mit Amylnitrit bei höchstens 25° und erwärmt das ausgeschiedene Diazoniumsulfat mit Wasser auf 40—45° (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1495). — Blätterig-krystallinisch. Riecht weniger unangenehm als die o-Verbindung (F., M.). F: 32—33°; Kp: 236—236,5° (F., M.); Kp_{12}: 135—140° (D., B.). Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) + Schwefelsäure 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol (TIJMSTRA, *R.* **21**, 293). Gibt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzcatechin (F., M.; vgl. auch NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908** I, 1051; TIJMSTRA Bz., *C.* **1908** I, 1051). Gibt in natronalkalischer Lösung mit ca. 40%iger Formaldehydlösung 2-Brom-4-oxy-benzylalkohol (AUWERS, STRECKER, *A.* **334**, 330). Durch Einw. eines mit Chlorwasserstoff bei —10° gesättigten Gemisches von Benzol, $AlCl_3$ und Blausäure auf eine Lösung von m-Brom-phenol in Benzol und nachfolgende Erwärmung und Dampfdestillation wird 2-Brom-4-oxy-benzaldehyd erhalten (GATTERMANN, *A.* **357**, 335).

Methyl-[3-brom-phenyl]-äther, m-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln einer alkal. m-Brom-phenol-Lösung mit Dimethylsulfat (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1496). — Öl. Kp_{752}: 210—211°. — Gibt mit o-Brom-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 2.2'-Dibrom-4-methoxy-benzophenon und eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_2Br$ (s. bei o-Brom-benzoylchlorid, Syst. No. 938).

Essigsäure-[3-brom-phenyl]-ester, [3-Brom-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von m-Brom-phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). — Öl. Kp_{40}: 149° (korr.). D_4^{20}: 1,5478. Mischbar mit Alkohol, Eisessig, Ligroin, Äther, nicht mit Benzol.

4-Brom-phenol, p-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br\cdot OH$. *B.* Bei 120-stdg. Erhitzen von p-Dibrom-benzol mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 150°, neben anderen Produkten (BLAU, *M.* **7**, 629). Beim Einleiten der äquimolekularen Menge Bromdampf in Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* **137**, 200; *G.* **4**, 387; *J.* **1875**, 336; E. WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 567; Ж. **18**, 102). Beim Bromieren von Phenol mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 (Kö., *A.* **137**, 200; HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 978). Neben o-Brom-phenol beim Bromieren von Phenol mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 171; MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 681; HEWITT, KENNER, SILK, *Soc.* **85**, 1226). Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Eisessiglösung begünstigt etwas die Bildung von p-Brom-phenol (HE., KE., SI., *Soc.* **85**, 1227). Bei 12-stdg. Erhitzen von Phenol mit Bromcyan in geschlossenem Rohr auf 130°, neben Blausäure und etwas Ammoniumbromid (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1555). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Essigsäure-phenylester mit 1 Mol.-Gew. PBr_5 auf dem Wasserbade entsteht Essigsäure-[4-brom-phenyl]-ester, welcher mit alkoh. Kalilauge p-Brom-phenol liefert (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 747). Bei der Destillation von 5-Brom-2-oxy-benzoesäure mit gebranntem Kalk (HÜ., BR.) oder mit Bariumhydroxyd (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 102; *A.* **52**, 338). Durch Diazotieren von p-Brom-anilin und Kochen des Diazoniumsalzes mit Wasser (KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; FITTIG, MAGER, *B.* **7**,

1176). — *Darst.* Man läßt eine Lösung von 170 g Brom in 200 g Eisessig zu einer Lösung von 100 g Phenol in 300 g Eisessig fließen, leitet 3 Stdn. bei 8—10° einen raschen CO_2-Strom durch die Flüssigkeit, kühlt in einer Eis-Kochsalz-Mischung, preßt die ausgeschiedenen Krystalle ab und fraktioniert; die hierbei erhaltene Hauptfraktion (Kp: 230—240°) kühlt man unter 0° ab, wobei sie krystallinisch erstarrt (HAND, *A.* **234**, 136). Man vervollständigt die Reinigung durch Destillation im Vakuum (UPSON, *Am.* **32**, 27). — Krystalle (aus Chloroform oder aus Äther). Tetragonal bipyramidal (GRÜNLING, *Z. Kr.* **7**, 582; *J.* **1883**, 900; LÜDECKE, *A.* **234**. 142; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 93). F: 63—64° (HÜ., BR., *B.* **6**, 173), 66,4° (korr.) (KÖRNER). Geringe Beimengungen von Wasser erniedrigen den Schmelzpunkt erheblich und verhindern das Krystallisieren des p-Brom-phenols (HAND, *A.* **234**, 138). Kp: 235—236° (HÜ., BR.), 238° (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1177); Kp_{28}: 137°; 1 Liter Wasser löst bei 15° 14,22 g p-Brom-phenol (WE., *A. ch.* [6] **3**, 567, 570; Ж. **18**, 102). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig (HÜ., BR.). Lösungswärme (in Wasser): WE., *A. ch.* [6] **3**, 570. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 601. Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. Bildungswärme: BERTHELOT, WE., *A. ch.* [6] **3**, 565. Schmelzwärme: WE., *A. ch.* [6] **3**, 568. Spezifische Wärme: WE., *A. ch.* [6] **3**, 568. Absorption von Ammoniak in Benzollösung: HANTZSCH, DOLLFUSS, *B.* **35**, 242, 2725. Geschwindigkeit der Absorption von gasförmigem Ammoniak durch festes p-Brom-phenol: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 316. Neutralisationswärme: WE., *A. ch.* [6] **3**, 569. — p-Brom-phenol bildet mit SO_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temperatur p-Chlorphenol (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 216); läßt man SO_2Cl_2 auf geschmolzenes p-Brom-phenol einwirken, so entsteht 2.6-Dichlor-4-brom-phenol (LING, *Soc.* **81**, 560). Beim Nitrieren von p-Brom-phenol mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig in der Kälte entsteht 4-Brom-2-nitro-phenol neben wenig 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 683). KÖRNER (*A.* **137**, 203; *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 336) erhielt mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure in Eisessig 4-Brom-2.6-dinitro-phenol. Mit Natriumnitrit und Eisessig entsteht 4-Brom-2-nitro-phenol (DAHMER, *A.* **333**, 353). Beim Schmelzen von p-Brom-phenol mit Kali erhält man Resorcin (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1177; vgl. NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908** I, 1051; TIJMSTRA BZ., *C.* **1908** I, 1051). Beim Erhitzen mit Magnesiumpulver entsteht p-Oxy-phenylmagnesiumbromid (Syst. No. 2337) (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 71). p-Brom-phenol liefert bei der Einw. von Formaldehyd in Natronlauge die Verbindung $C_8H_9O_3Br$ (s. u.) (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3499). Gibt mit Acetessigester in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 75° 6-Brom-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2464) (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 835). p-Brom-phenol-Natrium liefert mit Camphersäureanhydrid in Xylol den Camphersäure-p-brom-phenyl-ester $C_6H_4Br \cdot O \cdot OC \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$ (Syst. No. 965) (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 663; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550).

Verbindung $C_6H_5OBr + H_3PO_4$. *B.* Durch Lösen von p-Brom-phenol in Phosphorsäure (D: 1,75—1,76) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 354). F: 65—75°.

p-Brom-phenol-Natrium. Löst sich ziemlich leicht in absol. Äther (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 978). — p-Brom-phenol-Silber AgC_6H_4OBr. Farblos, im Dunkeln ziemlich beständig (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4877, 4880).

Verbindung $C_8H_9O_3Br$. *B.* Aus p-Brom-phenol und Formaldehyd in Natronlauge bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3499). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 161—162°.

Methyl-[4-brom-phenyl]-äther, p-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Brom-phenol mit Natriumhydroxyd und überschüssigem Methyljodid in geschlossenem Rohr auf 100—120° (KÖRNER, *A.* **137**, 203). Aus äquimolekularen Mengen Anisol und Brom in CS_2 (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 49) oder in Eisessig (BODROUX, *C. r.* **136**, 378) unter Kühlung. Aus 1 Mol.-Gew. Anisol und 1 Mol.-Gew. PBr_5 (HENRY, *B.* **2**, 711; AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4100). Durch Einw. von Bromcyan und $AlCl_3$ auf Anisol neben p-Methoxy-benzonitril (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1056). Durch Diazotieren von p-Brom-anilin und Erwärmen des p-Brom-benzoldiazoniumsulfats mit Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 244). — Erstarrt im Kältegemisch; F: 9—10° (REVERDIN, *B.* **29**, 2598). Kp: 223° (korr.) (KÖRNER), 213—216° (AU., MÜ.). D^9: 1,494 (HENRY). — Beim Nitrieren von p-Brom-anisol mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig entsteht 4-Brom-2-nitro-phenol (R., *B.* **29**, 2598) neben anderen Produkten (R., DÜRING, *B.* **32**, 161 Anm.). Einw. von Salpetersäure für sich: R., D., *B.* **32**, 161 Anm. p-Brom-anisol liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure (AU., MÜ.) oder Jodwasserstoffsäure (SCH., N.) in geschlossenem Rohr p-Brom-phenol. Gibt beim Erhitzen mit Wismutnatrium auf 180° 4.4'-Dimethoxy-diphenyl und Tris-[4-methoxy-phenyl]-bismutin $Bi(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$ (Syst. No. 2332) (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2848). Gibt in verd. Schwefelsäure mit Formaldehyd bei —10° bis 0° Bis-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-methan (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2362).

Äthyl-[4-brom-phenyl]-äther, p-Brom-phenetol $C_8H_9OBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Brom-phenol-Kalium mit Äthylbromid (LIPPMANN, *J.* **1870**, 548).

Aus äquimolekularen Mengen Phenetol und Brom in Eisessig unter Kühlung (BODROUX, *C. r.* **136**, 378). Aus äquimolekularen Mengen Phenetol und Brom in CS_2-Lösung bei Gegenwart von Wasser unter Kühlung (MICHAELIS, *B.* **27**, 258). Aus äquimolekularen Mengen Phenetol und PBr_5 bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4099). Beim Kochen von Benzoldiazoniumperbromid mit Alkohol, neben Brombenzol (SAUNDERS, *Am.* **13**, 489; vgl. CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 868). — *Darst.* Durch Diazotieren von p-Phenetidin und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in eine auf dem Wasserbade erhitzte $10^0/_0$ige Kupferbromürlösung (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 160). — F: 4^0 (S.). Kp: $227-233^0$ (MI.), 233^0 (L.). — Durch Salpetersäure (D: 1,486) bei — 10^0 entsteht neben anderen Produkten 2-Brom-4-nitro-phenetol und 4-Brom-2-nitro-phenetol (R., D., *B.* **32**, 160). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180^0 entsteht p-Brom-phenol (AU., MÜ.). Mit Cyanurchlorid und Natrium in Äther entsteht die Verbindung

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C:N:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $N\cdot CCl:N$ (Syst. No. 3861) und p-Triäthoxy-kyaphenin

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$ ——— N ═══ $C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $N\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5):N$ (Syst. No. 3868) (DIELS, M. LIEBERMANN, *B.* **36**, 3191).

Isopropyl-[4-brom-phenyl]-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Isopropyl-phenyl-äther unter Kühlung (SILVA, *Bl.* [2] **13**, 29; *Z.* **1870**, 250). — Kp: 236^0. D^0: 1,981; $D^{11,5}$: 1,957.

Bis-[4(?)-brom-phenyl]-äther, 4(?).4'(?)-Dibrom-diphenyläther $C_{12}H_8OBr_2 = (C_6H_4Br)_2O$. *Darst.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenyläther in CS_2 (HOFFMEISTER, *A.* **159**, 210). — Blättchen (aus Alkohol). F: $53-55^0$ (H.), $58,5^0$ (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 191). Destilliert unzersetzt oberhalb 360^0 (H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in jedem Verhältnis in Äther (H.).

Glycerin-α-[4(?)-brom-phenyl]-äther, α.β-Dioxy-γ-[4(?)-brom-phenoxy]-propan $C_9H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erwärmt Benzoldiazoniumchlorid mit Glycerin auf dem Wasserbade und leitet durch die mit Wasser versetzte Reaktionsflüssigkeit Bromdämpfe (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2064). Beim Bromieren von Glycerin-α-monophenyläther (H., V.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81^0. Leicht löslich.

Essigsäure-[4-brom-phenyl]-ester, [4-Brom-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Brom-phenol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4374). Aus äquimolekularen Mengen Essigsäurephenylester und PBr_5 (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 746). — Nadeln. F: $21,5^0$ (W.). Kp: $235-240^0$; Kp_{15}: 129^0 bis 130^0 (A., M.); Kp_{35}: 128^0 (korr.) (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol (W.). — Gibt bei der Verseifung p-Brom-phenol (A., M.).

Orthoessigsäure-tris-[4(?)-brom-phenyl]-ester, Tris-[4(?)-brom-phenyl]-orthoacetat $C_{20}H_{15}O_3Br_3 = (C_6H_4Br\cdot O)_3C\cdot CH_3$. *B.* Aus Orthoessigsäure-triphenylester und Brom, beide gelöst in kaltem Eisessig (HEIBER, *B.* **24**, 3680). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132^0 bis 133^0. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Kohlensäure-phenylester-[4-brom-phenyl]-ester, Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbonat $C_{13}H_9O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Anilin beim Erhitzen von Kohlensäure-phenylester-[4-brom-phenyl]-ester-phenylimid $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)(O\cdot C_6H_4Br)$ mit rauchender Salzsäure (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 982). — F: 101^0.

Kohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester, Bis-[4-brom-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br\cdot O)_2CO$. *B.* Aus Kohlensäure-diphenylester und Brom (ECKENROTH, RÜCKEL, *B.* **23**, 695). Neben Anilin beim Erhitzen von Kohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester-phenylimid $C_6H_5N:C(O\cdot C_6H_4Br)_2$ mit rauchender Salzsäure (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 979). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169^0 (E., R.), 171^0 (H., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol (E., R.).

Kohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester-imid, „Imidokohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester" $C_{13}H_9O_2NBr_2 = (C_6H_4Br\cdot O)_2C:NH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Brom-phenol, Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Bromcyan (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2469). — F: 129^0. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Monothiokohlensäure-O.O-bis-[4-brom-phenyl]-ester, Thionkohlensäure-bis-[4-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2Br_2S = (C_6H_4Br\cdot O)_2CS$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 3 g Thionkohlensäurediphenylester mit 2 g Brom und einigen ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 120^0 (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 1369). — Nadeln (aus Wasser). F: 177^0. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4-Brom-phenoxyessigsäure, 4-Brom-phenylätherglykolsäure $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man löst 70 g Phenoxyessigsäureäthylester in 140 g CS_2 und versetzt

bei 0° mit 65 g Brom; man destilliert den Schwefelkohlenstoff ab, kocht den Rückstand (4-Brom-phenoxyessigsäure-äthylester) mit starker Natronlauge und fällt dann mit Salzsäure (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 295; vgl. GIACOSA, *J. pr.* [2] **19**, 397). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in CS_2 (F.). Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert (F.). — $NaC_8H_6O_3Br + 2H_2O$. Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° (F.). — $Ba(C_8H_6O_3Br)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (F.).

4-Brom-phenoxyessigsäure-äthylester, 4-Brom-phenylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln (aus Alkohol). F: 59° (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 298).

4-Brom-phenoxyessigsäure-phenylester, 4-Brom-phenylätherglykolsäure-phenylester $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt 4-Brom-phenoxyessigsäurechlorid unter Verdünnung mit Phosphoroxychlorid auf Phenol einwirken (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 988). Man läßt 41 g Brom in eine Lösung von 60 g Phenoxyessigsäure-phenylester in 220 g CS_2 unter Kühlung eintropfen (V.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird in der Hitze durch Sodalösung verseift. Phenylhydrazin gibt in alkoh. Lösung 4-Brom-phenoxyessigsäure-phenylhydrazid.

4-Brom-phenoxyessigsäure-chlorid $C_8H_6O_2ClBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Man erwärmt 160 g 4-Brom-phenoxyessigsäure mit 145 g PCl_5 und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (VAN., *C.* **1898** I, 988). — Lebhaft rauchende Flüssigkeit von stark reizendem Geruch. Kp_{760}: 259°. Erstarrt in der Kälte zu einer butterartigen Masse, die gegen 42° schmilzt. — Zersetzt sich heftig mit Wasser und feuchter Luft.

Phenoxyessigsäure-[4-brom-phenyl]-ester, Phenylätherglykolsäure-[4-brom-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Brom-phenol und Phenoxyessigsäurechlorid (VAND., *C.* **1898** I, 988). — Weiß, krystallinisch. F: 98°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird von siedender Sodalösung verseift.

α-[4-Brom-phenoxy]-propionsäure, 4-Brom-phenyläthermilchsäure $C_9H_9O_3Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heiße wäßr. Lösung von α-Phenoxy-propionsäure bis zur Gelbfärbung (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 157). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. — $NaC_9H_8BrO_3$. Zerfließliche Nadeln.

Bis-[4-brom-phenoxy]-essigsäure $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln einer wäßr. Bromlösung in Diphenoxyessigsäure, gelöst in Eisessig (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2797). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 151°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol. — $AgC_{14}H_9O_4Br_2$. Pulver.

γ-Oxy-δ-[4-brom-phenoxy]-α-amino-valeriansäure $C_{11}H_{14}O_4NBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Silbersalz entsteht, wenn man δ-[4-Brom-phenoxy]-α-amino-γ-valerolacton in warmer Natronlauge löst und zu der Lösung Silbernitrat gibt (E. FISCHER, KRAEMER, *B.* **41**, 2735). — Nur als Silbersalz bekannt. — $AgC_{11}H_{13}O_4NBr$. Weißer, mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird am Licht gelb.

Methansulfonsäure-[4-brom-phenyl]-ester $C_7H_7O_3BrS = C_6H_4Br\cdot O\cdot O_2S\cdot CH_3$. *B.* Man trägt 5 g Methansulfonsäurephenylester in 6 g Brom ein und kocht zuletzt (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 245). — Säulen (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und Benzol. — Wird von Brom bei 180° nicht verändert. Die Verseifung mit Alkalien liefert p-Brom-phenol.

Phosphorsäure-tris-[4-brom-phenyl]-ester, Tris-[4-brom-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{12}O_4Br_3P = (C_6H_4Br\cdot O)_3PO$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von PBr_5 auf Phenylacetat, neben 4-Brom-phenyl-acetat (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 747). Durch Erhitzen von Triphenyl-phosphat mit Brom im geschlossenen Rohr auf 180° (GLUTZ, *A.* **143**, 193). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 101° (A., M.).

4.6-Dichlor-2-brom-phenol $C_6H_3OCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 15 g 2.4-Dichlor-phenol in 10 g Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom; man wäscht das Produkt mit viel Wasser und destilliert es im Vakuum (GARZINO, *G.* 17, 495). — Nadeln (aus Benzol). Fast geruchlos. F: 68°. Sublimierbar. Siedet unter Zersetzung gegen 268°, ohne Zersetzung unter 200 mm bei 220°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; diese Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Äther. — $NaC_6H_2OCl_2Br + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_2OCl_2Br + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2OCl_2Br)_2 + 2H_2O$. Prismen.

Propionsäure-[4.6-dichlor-2-brom-phenyl]-ester, [4.6-Dichlor-2-brom-phenyl]-propionat $C_9H_7O_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 31—32° (GARZINO, *B.* 25 Ref.,

121). — Liefert mit Salpeterschwefelsäure eine Verbindung $C_{12}H_4O_7N_2Cl_3Br$, die (aus $CHCl_3$) in gelben Nädelchen krystallisiert und bei 215—217° schmilzt; bei Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure, welche 5 Tle. Salpetersäure (D: 1,48) und 1 Tl. Schwefelsäure enthielt, bei 9° wurden einmal geringe Mengen des Propionsäure-dichlorbrom-nitrophenylesters erhalten.

2.6-Dichlor-4-brom-phenol $C_6H_3OCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot OH$. *B.* Beim Übergießen von 25 g geschmolzenem p-Brom-phenol mit 40 g SO_2Cl_2 (LING, *Soc.* **61**, 560). — Nadeln. F: 66,5°. — Rauchende Salpetersäure (D: 1,5) oxydiert zu 2.6-Dichlor-p-chinon. Mit Salpetersäure (D: 1,42) und Essigsäure entstehen 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol und 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol.

2.4.6-Trichlor-3-brom-phenol $C_6H_2OCl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 2.4.6-Trichlor-6-brom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Trichlorphenolbrom") unter Schwefelsäure (BENEDIKT, *M.* **4**, 235). — Krystalle (aus Eisessig).

„Trichlorphenolbrom" $C_6H_2OCl_3Br$ s. 2.4.6-Trichlor-6-brom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), Syst. No. 620.

2.4-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von 2 Mol.-Gew. Bromdampf in Phenol unter Kühlung (KÖRNER, *A.* **137**, 205). Durch Zusatz einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig zu 1 Mol.-Gew. Phenol in überschüssiger 73%iger Schwefelsäure unter Kühlung (HEWITT, KENNER, SILK, *Soc.* **85**, 1227). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge Bromdampf auf p-Brom-phenol (KÖRNER, *A.* **137**, 205). Bei der Umsetzung von 1 Mol.-Gew. Benzoesäurephenylester mit 2 Mol.-Gew. PBr_5 entsteht Benzoesäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester, welcher mit alkoh. Kalilauge zu 2.4-Dibrom-phenol verseift wird (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 747). Durch Glühen von 3.5-Dibrom-2-oxybenzoesäure mit Baryt (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 103; *A.* **52**, 339) oder besser durch Erhitzen dieser Säure mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 220—230° (PERATONER, *G.* **16**, 402). Aus 2.4-Dibrom-anilin durch Diazotieren und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in ein auf 135—145° erhitztes Gemisch von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 23). — Schwach, aber widerlich und anhaftend riechende Krystalle. F: 40° (Kö.; WERNER, *A. ch.* [6] **3**, 571; Ж. **18**, 103), 35—36° (P.), 34—35° (H., KE., S.). Kp: 238—239° (korr.) (P.); Kp_{11}: 154° (Kö.). 1 Liter Wasser löst bei 15° 1,94 g 2.4-Dibrom-phenol (W.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol (Kö.). Molekulare Schmelzwärme, spezifische Wärme, Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: WERNER. — Bei kurzer Einw. von Salpetersäure unter Kühlung entsteht 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol; bei stärkerer Einw. von Salpetersäure entsteht leicht Pikrinsäure (Kö.). Mit Natriumnitrit in Eisessig erhält man 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 565). 2.4-Dibrom-phenol-Natrium liefert mit Camphersäureanhydrid in Xylol den Camphersäure-2.4-dibrom-phenyl-ester (Syst. No. 965) (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 668; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900 II**, 550).

Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther, 2.4-Dibrom-anisol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-phenol, überschüssigem Methyljodid und Natriumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 100—120° (KÖRNER, *A.* **137**, 206). Bei der Einw. von Brom auf Anisol (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 356; *A.* **52**, 331). Aus 1 Mol.-Gew. Anisol und 2 Mol.-Gew. PBr_5 (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4101). Aus o- oder p-Jod-anisol und Brom (HIRTZ, *B.* **29**, 1410). — Schuppen. F: 59°; Kp: 272° (Kö.). — Nitrierung: Kö.; H.

Äthyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther, 2.4-Dibrom-phenetol $C_8H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen p-Brom-phenetol und PBr_5 auf dem Wasserbade (A., M., *B.* **39**, 4101). Neben Brom-p-phenetolsulfonsäure (Syst. No. 1551) beim Versetzen einer wäßr. Lösung von p-phenetolsulfonsaurem Kalium $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$ mit Brom (LIPPMANN, *J.* **1870**, 739). — Tafeln. Monoklin (DITSCHEINER, *J.* **1870**, 739). F: 50°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (A., M.).

Propionsäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester, [2.4-Dibrom-phenyl]-propionat $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{142}: 220—225° (GARZINO, *B.* **25** Ref., 120).

2.6-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 2.6-Dibrom-anilin und Erhitzen des sauren Diazoniumsulfats mit Schwefelsäure (vom Kp: 150°) (HEINICHEN, *A.* **253**, 281). Bei der Einw. des direkten Sonnenlichts auf das saure 2.6-Dibrom-benzol-diazoniumsulfat in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 51). Durch Diazotieren von 2.6-Dibrom-4-amino-phenol und Kochen des entstandenen 2.6-Dibrom-4-diazo-phenols (Syst. No. 2199) mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, *B.* **15**, 2494). Bei der Destillation von Tetrabromphenolphthalein (Syst. No. 2539) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure neben kleinen Mengen 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon (BAEYER, *A.* **202**, 138). — Nadeln (aus Wasser). Sublimiert bei gewöhn-

licher Temperatur in schmalen Blättchen, die bei 55—56° schmelzen (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — 2.6-Dibrom-phenol-Natrium reagiert nicht, im Gegensatz zu 4-Brom-phenol und 2.4-Dibrom-phenol, mit Camphersäureanhydrid in Xylol, selbst bei 180° (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 662).

3.4-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-anilin durch Diazotieren in Schwefelsäure und Kochen der mit Wasser verdünnten Diazoniumsalzlösung (F. SCHIFF, *M.* **11**, 347). — Nadeln (aus Wasser). F: 79—80°. Zerfließt in Alkohol; leicht löslich in Äther usw. Wird von $FeCl_3$ violett gefärbt.

3.5-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot OH$. *B.* Neben geringen Mengen 3.5-Dibrom-anisol und anderen Produkten bei 2—3-tägigem Erhitzen von 1.3.5-Tribrom-benzol mit einer Lösung von Natrium in absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° (BLAU, *M.* **7**, 630). Aus 3.5-Dibrom-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung mit Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 30). — Krystalle (aus Ligroin). F: 76,5° (BLAU), 81° (BLANKSMA). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (BLAU). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (BLAU). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin (BLAU).

Methyl-[3.5-dibrom-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-anisol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.5-Dibrom-phenol und anderen Produkten beim Erhitzen von 1.3.5-Tribrom-benzol mit Natriummethylat im geschlossenen Rohr auf 120—130° (BLAU, *M.* **7**, 633). Aus 3.5-Dibrom-phenol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BLANKSMA, *R.* **27**, 30). — Prismen. F: 37—38° (BLAU), 40° (BLANKSMA).

Äthyl-[3.5-dibrom-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-phenetol $C_8H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-phenetol und Kochen des Diazoniumnitrats mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] **24**, 482). — Bleibt bei —10° flüssig. Kp: 268°.

6-Chlor-2.4-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes 2.4-Dibrom-phenol (GARZINO, *B.* **25** Ref., 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. — $Ba(C_6H_2OClBr_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Schwer löslich.

Propionsäure-[6-chlor-2.4-dibrom-phenyl]-ester, [6-Chlor-2.4-dibrom-phenyl]-propionat $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *F:* 31,5—32° (GARZINO, *B.* **25** Ref., 121). — Liefert mit Salpeterschwefelsäure Chlorbromnitrochinon (Syst. No. 671).

2.3.5-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot OH$. *B.* Aus dem durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-phenol erhaltenen Dibromdiazophenol (Syst. No. 2199) mit Bromwasserstoffsäure und Kupferpulver (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **39**, 4251). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). Riecht kresolartig. F: 91,5—92,5°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, siedendem Ligroin und in Alkalien. Die alkoh.-wäßr. Lösung wird mit $FeCl_3$ bräunlichviolett. — Gibt in wäßr. Lösung mit Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag, wahrscheinlich 2.3.4.5-Tetrabrom-phenol.

Äthyl-[2.3.5- oder 3.4.5-tribrom-phenyl]-äther, 2.3.5- oder 3.4.5-Tribrom-phenetol $C_8H_7OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von 3.5.6- oder 3.4.5-Tribrom-2-amino-phenetol und Kochen des erhaltenen Diazoniumnitrats mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] **24**, 484). — Prismen. F: 72,5°. Destillierbar.

2.4.6-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot OH$. *B.* Durch Eintropfen von Brom in Phenol zuerst unter Kühlung, zuletzt unter gelindem Erwärmen (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**. 211; *A.* **43**, 212; KÖRNER, *A.* **137**, 208). Durch Versetzen einer Phenollösung mit Kaliumhypobromit in geringem Überschuß (CHANDELON, *Bl.* [2] **36**, 71). Aus „Tribromphenolbrom" $Br_2C{<}{CH:CBr \atop CH:CBr}{>}CO$ (Syst. No. 620) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *A.* **199**, 131), mit Zink und Schwefelsäure (LLOYD, *Am. Soc.* **27**, 8), mit Natriumsulfit (LEWIS, *Soc.* **61**, 1003), beim Schütteln der Benzollösung mit verd. Kalilauge oder wäßr. Ammoniak (BE., *M.* **1**, 360), oder der Chloroformlösung mit wäßr. Kaliumjodidlösung (WERNER, *Bl.* [2] **43**, 373), beim Kochen mit Alkohol (BE., *A.* **199**, 130), Aceton oder Xylol (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 141), oder beim Schmelzen mit $^1/_3$ Mol.-Gew. Phenol (BE., *A.* **199**, 132). Beim Bromieren von Phenyl-benzyl-äther mit 3 Mol.-Gew. Bromdampf, neben Benzylbromid

(SINTENIS, *A.* 161, 340). Neben anderen Produkten durch Einw. von überschüssigem Bromwasser auf Saligenin bei 20—30° (AU., BÜ., *A.* 302, 132). Durch 20—30-tägige Einw. eines großen Überschusses von Brom auf Salicylsäure im Sonnenlicht und Destillation des Reaktionsproduktes mit Baryt (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 105; *A.* 52, 338). Aus 3 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit und 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* 38, 3297). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin durch Diazotieren und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in ein auf 135—145° erhitztes Gemisch von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat (CAIN, NORMAN, *Soc.* 69, 24). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine 1%ige Lösung von saurem 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in 15%iger Schwefelsäure (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* 91, 43). Durch Behandlung von Indigo mit Brom in Gegenwart von Wasser (ERDMANN, *J. pr.* [1] 19, 358).

Nadeln (aus schwachem Alkohol), Prismen (aus Benzol). Monoklin (FELS, *Z. Kr.* 32, 405; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 74, 94). Krystallisationsgeschwindigkeit: PADOA, *R. A. L.* [5] 13 I, 334. F: 96° (FELS), 95—96° (L.-C., SCH., *B.* 38, 3297), 95° (KÖRNER; SINTENIS), 93° bis 94° (AU., BÜ.), 92° (POST, *A.* 205, 66). Sublimiert leicht (Kö.). D_{20}^{20}: 2,55 (ROBERTSON, *Soc.* 61, 1242). 1 Liter Wasser löst bei 15° 0,07 g (WERNER, *A. ch.* [6] 3, 572; *Ж.* 18, 104). Sehr löslich in Alkohol (Kö.). Über isomorphe Mischungen von 2.4.6-Tribromphenol mit 2.4.6-Trichlor-phenol vgl. KÜSTER, WÜRFEL, *Ph. Ch.* 50, 74. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: PATERNÒ, *G.* 19, 649, 652. Bildungswärme: BERTHELOT, WE., *A. ch.* [6] 3, 552; WE., *Ж.* 18, 100. Schmelzwärme: ROBERTSON, *Soc.* 61, 1242. 2.4.6-Tribrom-phenol wird durch Ammoniak aus Äther oder Benzol sofort gefällt unter Ausscheidung eines festen Ammoniumsalzes (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 241). Festes 2.4.6-Tribrom-phenol bindet bei Kühlung mit Eiswasser 2 Mol.-Gew. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* 1908 II, 2009). Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: WERNER. — 2.4.6-Tribromphenol gibt mit CrO_3 in Eisessig Tetrabrom-p-chinon und wahrscheinlich die Verbindung $OC{<}^{CBr:CH}_{CBr:CH}{>}CBr\cdot CBr{<}^{CH:CBr}_{CH:CBr}{>}CO$ (Syst. No. 674) (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 159). Beim Erhitzen mit 6 Tln. $H_2S_2O_7$ entstehen Tetrabrom-p-chinon und Bromanilsäure (Syst. No. 798) (SALZMANN, *B.* 20, 1997). Mit Natriumnitrit in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] 61, 565), oder durch Einw. von Äthylnitrit in konz. alkoh. Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* 311, 373) wird 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol gebildet. Setzt man 2.4.6-Tribrom-phenol zu konz. Salpetersäure, so entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol; versetzt man 2.4.6-Tribrom-phenol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol; bei Verwendung einer 1 Mol.-Gew. übersteigenden Menge Salpetersäure entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (ARMSTRONG, HARROW, *Soc.* 29, 477; *J.* 1876, 448). Gekühlte rote rauchende Salpetersäure wirkt auf 2.4.6-Tribrom-phenol unter Bildung von 2.6-Dibrom-p-chinon ein; bisweilen entsteht an dessen Stelle 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 158). Beim Behandeln der 2.4.6-Tribrom-phenylester, z. B. des Propionates, mit Salpeterschwefelsäure entsteht zunächst [2.4.6-Tribrom-3-nitrophenyl]-propionat und dann 3.5-Dibrom-2-nitro-chinon (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). Chlor wirkt auf eine Lösung von 2.4.6-Tribrom-phenol in Chloroform selbst bei Siedehitze nicht ein; wendet man aber eine eisessigsaure Lösung an, so wird bei Siedehitze 2.4.6-Trichlorphenol neben etwas Chloranil gebildet (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 604). Bei der Einw. von Chlor auf 2.4.6-Tribrom-phenol, das in Salzsäure suspendiert ist, entsteht ein Gemisch von „Tribromphenolbrom", „Chlordibromphenolbrom", „Dichlorbromphenolbrom" und vielleicht noch höher chlorierten Produkten (BENEDIKT, *M.* 4, 236). 2.4.6-Tribrom-phenol gibt in Eisessig mit einem großen Überschuß von Brom Tetrabrom-p-chinon (AUWERS, BÜTTNER, *A.* 302, 142). Durch Kochen mit wäßr. Jodkaliumlösung wird 2.4.6-Tribrom-phenol nicht verändert (BE., SCHM., *M.* 4, 605). — 2.4.6-Tribrom-phenol gibt mit wäßr. Formaldehydlösung und Ammoniak ein hellbraunes Kondensationsprodukt (HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 200064; *C.* 1908 II, 359). Katalytische Einflüsse von Mineralsäuren auf die Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-phenol durch Essigsäureanhydrid: SMITH, ORTON, *Soc.* 95, 1060. 2.4.6-Tribrom-phenol gibt mit Benzol und $AlCl_3$ Brombenzol und etwas Phenol (KOHN, MÜLLER, *M.* 30, 407). — 2.4.6-Tribrom-phenol wirkt viel stärker antiseptisch als Phenol oder Thymol (PURGOTTI, *G.* 16, 529).

$NH_4C_6H_2OBr_3$. Seideglänzende Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser (PURGOTTI, *G.* 16, 527). — $Cu(C_6H_2OBr_3)_2$. Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser (PU.). — Farbloses Silbersalz $AgC_6H_2OBr_3$. *B.* Man löst das orangerote Silbersalz (s. u.) in wenig Ammoniak, verdünnt, macht mit verd. Schwefelsäure fast neutral und fügt konz. Silbernitratlösung hinzu (TORREY, HUNTER, *B.* 40, 4333). Durch mehrstündiges Stehenlassen des aus alkoh. Lösung gefällten orangeroten Silbersalzes unter der Fällungsflüssigkeit (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* 40, 4881). Nadeln. Gibt mit Methyljodid in Äther den Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (HA., SCH.), mit Äthylbromid oder Äthyljodid in Alkohol den Äthyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (T., HU.). — Orangerotes Silbersalz $AgC_6H_2OBr_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4.6-Tribrom-phenol-Calcium mit Silbernitrat (PU.). Orangeroter

amorpher Niederschlag. Gibt mit Methyljodid in Äther den Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (HA., SCH.), mit Äthylbromid oder Äthyljodid in Alkohol den Äthyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (PU.; T., HU.). — $AgC_6H_2OBr_3 + 2\,NH_3$. *B.* Aus orangerotem oder aus farblosem Silbersalz und Ammoniak (HA., SCH., *B.* **40**, 4881). Farblos. — $Ca(C_6H_2OBr_3)_2$. Seideglänzende Krystalle (PU.). — $Zn(C_6H_2OBr_3)_2$. Pulveriger Niederschlag (PU.). — $Pb(C_6H_2OBr_3)_2$. Pulver (PU.). — Wismutsalz. Gelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Dient als Darmantiseptikum (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 78889; *Frdl.* **3**, 881).

Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem orangeroten oder dem farblosen Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols mit Methyljodid in Äther (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4882). Bei der Einw. von 6 At.-Gew. Brom und Wasser auf Anissäure (REINECKE, *Z.* **1866**, 368). Aus dem sauren 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in methylalkoholischer Lösung im Sonnenlicht, neben anderen Produkten (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87° (R.); 88° (O., C., B.). 100 ccm Alkohol lösen bei 15° 1,03 g (O., C., B.). — Geht durch überschüssiges Brom und Wasser in Tetrabrom-p-chinon über (R.). Wird von siedender, wäßr. Jodwasserstoffsäure nur bei Zusatz von Eisessig verseift (BOYD, PITMAN, *Soc.* **67**, 1256).

Äthyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-phenetol $C_8H_7OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem orangeroten oder dem farblosen 2.4.6-Tribrom-phenol-Silber und Äthyljodid oder Äthylbromid in Alkohol (PURGOTTI, *G.* **16**, 528; TORREY, HUNTER, *B.* **40**, 4334). Bei 1-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit alkoh. Kali und Äthyljodid im geschlossenen Rohr (DE VARDA, *G.* **26 II**, 494). Aus dem sauren 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in absol. Alkohol im direkten Sonnenlicht, neben anderen Produkten (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 49). — Prismen (aus Alkohol). F: 69° (P.), 72—73° (DE V.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 2.4.6-Tribrom-phenol (P.).

Propyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit alkoh. Kali und Propyljodid im geschlossenen Rohr (DE VARDA, *G.* **23 II**, 494). — Nadeln (aus Alkohol). F: 33—34°.

Allyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_7OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol mit alkoh. Kali und Allyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (DE VARDA, *G.* **23 II**, 495). — Nadeln. F: 77°.

Formaldehyd-bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_{13}H_6O_2Br_6 = [C_6H_2Br_3\cdot O]_2CH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol. CH_2I_2 und Natriumalkoholat bei 140—150° (AUWERS, SIGEL, *B.* **65**, 442). — Nadeln (aus Xylol). F: 204°. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Wird durch warme alkoh. Laugen zersetzt.

Essigsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester, [2.4.6-Tribrom-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Phenylacetat in der Kälte (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 177). Durch kurzes Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* **278**, 347). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Essigsäureanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1247; **95**, 1060). Aus dem sauren 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in Eisessig im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (SCH., M.), 83° (SE.). Kp: 290—300° (SE.).

Propionsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester, [2.4.6-Tribrom-phenyl]-propionat $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Propionylchlorid (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1174). — Nadeln. F: 65°. Wenig löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Äther.

2.4.6-Tribrom-phenoxyessigsäure, 2.4.6-Tribrom-phenylätherglykolsäure $C_8H_5O_3Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol-Natrium mit Chloressigsäure-äthylester entsteht der Äthylester, welcher bei der Verseifung mit Kali die Säure liefert (BISCHOFF, *B.* **33**, 1605). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Wasser, CS_2 und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

2.4.6-Tribrom-phenoxyessigsäure-äthylester, 2.4.6-Tribrom-phenylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_9O_3Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., *B.* **33**, 1605).

2.4.6-Tribrom-phenoxyessigsäure-amid, 2.4.6-Tribrom-phenylätherglykolsäure-amid $C_8H_6O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol-Kalium und Chloracetamid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900 I**, 1177). — Geruchlose, bitter schmeckende Krystalle. F: 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heißem Alkohol.

3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-phenol $C_6HOCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlorphenol durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (B.). Bindet bei 0° 2 Mol.-Gew. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 806).

2.3.4.6-Tetrabrom-phenol $C_6H_2OBr_4 = C_6HBr_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Brom im geschlossenen Rohr bei 170—180° (KÖRNER, *A.* **137**, 209). Aus „Tribromphenolbrom" (s. u.) beim Erhitzen unter konz. Schwefelsäure bis zum Schmelzen (BENEDIKT, *A.* **199**, 132; *M.* **1**, 361) oder beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (KASTLE, *Am.* **27**, 43). Aus α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan durch 6—8-tägige Einw. von Brom (ZINCKE, *A.* **363**, 261, 263). Aus dem sauren 2.3.4.6-Tetrabrom-benzoldiazoniumsulfat in verd. Schwefelsäure im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (K.), 115° (O., C., B.), 112—113° (Z.). Sublimierbar (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol (K.). Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: WERNER, Ж. **16**, 104. — Übersättigt man eine Lösung von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol in verd. Kalilauge mit HCl und setzt sofort überschüssiges Bromwasser hinzu, so entsteht „Tetrabromphenolbrom" $Br_2C<^{CBr:CBr}_{CH:CBr}>CO$ (Syst. No. 620) (BENEDIKT, *M.* **1**, 361).

Essigsäure-[2.3.4.6-tetrabrom-phenyl]-ester, [2.3.4.6-Tetrabrom-phenyl]-acetat $C_8H_4O_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **363**, 263). — Blättchen (aus verd. Eisessig) oder Nadeln (aus Benzin). F: 104—105°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Methansulfonsäure-[2.3.4.5- oder 2.3.4.6-tetrabrom-phenyl]-ester $C_7H_4O_3Br_4S = C_6HBr_4 \cdot O \cdot O_2S \cdot CH_3$. *B.* Man löst 3 g Methansulfonsäure-[4-brom-phenyl]-ester in 8 g Brom, fügt vorsichtig 3 g $AlBr_3$ hinzu und erwärmt 1—2 Stunden lang auf 60—70° (SCHALL, *J. pr.* [2] **46**, 246). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol.

„Tribromphenolbrom" $C_6H_2OBr_4$ s. 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $Br_2C<^{CH:CBr}_{CH:CBr}>CO$, Syst. No. 620.

Pentabrom-phenol $C_6HOBr_5 = C_6Br_5 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom, welches 1% Aluminium gelöst enthält, auf Phenol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283). Aus 3.5-Dibrom-phenol durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 32). Durch mehrtägiges Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-phenol oder 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 210—220° (KÖRNER, *A.* **137**, 210; BENEDIKT, *M.* **1**, 363). Beim Erwärmen von „Tetrabromphenolbrom" (S. 207) mit konz. Schwefelsäure auf 150° (BE., *M.* **1**, 362). Durch Einw. feuchten Broms auf 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3596). Beim Eintragen von p-tert.-Butylphenol in überschüssiges Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält (BODROUX, *C. r.* **127**, 186). Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon durch Brom bei 150—160° (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 227). — Nadeln (aus CS_2 oder Alkohol), Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 95). F: 225° (Kö.). Läßt sich sublimieren (Kö.). Die Salze sind schwer löslich (Kö.). Bindet bei 0° 2 Mol.-Gew. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: WERNER, Ж. **16**, 104. — Liefert, mit starker Salpetersäure erhitzt, Tetrabrom-p-chinon und Brompikrin (Kö.). Übersättigt man eine Lösung von Pentabromphenol in verd. Kalilauge mit Salzsäure und setzt sofort überschüssiges Bromwasser zu, so entsteht „Pentabromphenolbrom" $Br_2C<^{CBr:CBr}_{CBr:CBr}>CO$ (BE., *M.* **1**, 363). Beim Erhitzen von Pentabromphenol mit Brom im geschlossenen Rohr auf 350° entsteht Hexabrombenzol (GESSNER, *B.* **9**, 1509).

Essigsäure-pentabromphenylester, Pentabromphenyl-acetat $C_8H_3O_2Br_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentabromphenol durch ½-stdg. Kochen mit der doppelten Menge Acetanhydrid (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3597). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196—197° (AU., AN.), 192—193° (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 227). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol (AU., AN.).

Methansulfonsäure-pentabromphenylester $C_7H_3O_3Br_5S = C_6Br_5 \cdot O \cdot O_2S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3 g Methansulfonsäure-[4-brom-phenyl]-ester in 20 g Brom mit 10 g $AlBr_3$ (SCHALL, *J. pr.* [2] **46**, 247). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 171°.

„Tetrabromphenolbrom" C_6HOBr_5 s. 1.2.4.6.6-Pentabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $Br_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CH:CBr}>CO$, Syst. No. 620.

„Hexabromphenol", **„Pentabromphenolbrom"** C_6OBr_6 s. 1.2.4.5.6.6-Hexabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $Br_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$, Syst. No. 620.

d) Jod-Derivate des Phenols.

2-Jod-phenol, o-Jod-phenol $C_6H_5OI = C_6H_4I\cdot OH$. *B.* Neben p-Jod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol durch Einw. von Jod und Jodsäure in verd. Kalilauge auf Phenol (Körner, *A.* **137**, 213; *C. r.* **63**, 566; *J.* **1867**, 615; *Z.* **1866**, 322). Entsteht als Hauptprodukt, neben 2.6-Dijod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol beim Eintragen von 45 g Jod in eine Suspension von 20 g (bei 300° getrocknetem) Phenol-Natrium in 300 ccm CS_2 (Schall, *B.* **16**, 1897; **20**, 3362; vgl. Brenans, *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 398). Aus diazotiertem o-Amino-phenol mit Jodwasserstoffsäure (Noelting, Wrzesinski, *B.* **8**, 820; Noe., Stricker, *B.* **20**, 3019). — *Darst.* aus o-Amino-phenol: Neumann, *A.* **241**, 68. — Nadeln. F: 43° (Noe., Wrz.). Kp_{160}: 186—187° (Neu.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft (Neu.). Flüchtig mit Wasserdampf (Neu.; vgl. Lobanow, *B.* **6**, 1251). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2, ziemlich leicht in heißem Wasser (Neu.). — Einw. von Chlor auf eine Chloroformlösung von o-Jod-phenol: Willgerodt, *B.* **25**, 3495. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,478) auf o-Jod-phenol in Eisessig entstehen 2-Jod-4-nitro-phenol und 6-Jod-2-nitro-phenol (B.). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) allein bildet sich Pikrinsäure (Neu.). Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Kälte 2.4-Dijod-phenol (Neu.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Brenzcatechin (K.; Neu.; Noe., St.).

Methyl-[2-jod-phenyl]-äther, o-Jod-anisol $C_7H_7OI = C_6H_4I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von o-Anisidin und Zersetzung des Diazoniumsalzes durch Jodkalium (Reverdin, *B.* **29**, 997; *Bl.* [3] **15**, 638; Hirtz, *B.* **29**, 1409; Jannasch, Hinterskirch, *B.* **31**, 1710). — Öl. Kp: 238° (J., Kölitz, *B.* **31**, 1745); Kp_{730}: 239—240° (R.). D: 1,445 (J., Kö); D^{20}: 1,8 (R.). Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (R.). — Beim Erhitzen mit Natrium in Xylol auf 180—200° (J., Kö.) oder mit Kupfer auf 210—260° (Ullmann, Loewenthal, *A.* **332**, 62) entsteht 2.2'-Dimethoxy-diphenyl. Flüssiges oder gasförmiges Brom erzeugt 2.4-Dibrom-anisol (Hirtz). Durch Einw. der berechneten Menge Brom in Chloroform entsteht 4-Brom-2-jod-anisol (Hirtz). Rauchende Salpetersäure in Essigsäure bei 0° liefert 2-Jod-4-nitro-anisol (R.). Läßt man o-Jod-anisol in überschüssige rauchende Salpetersäure eintropfen, so erhält man 2.4-Dinitro-anisol (J., Hin.). Die Reaktion mit Acetophenon und Magnesiumspänen führt zu Methyl-phenyl-[o-methoxy-phenyl]-carbinol (Stoermer, Kippe, *B.* **36**, 4002).

Methyl-[2-jodoso-phenyl]-äther, o-Jodoso-anisol $C_7H_7O_2I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot IO$. *B.* Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Jod-anisol unter Kühlung mit Eiswasser; man verreibt das Salz mit verd. Natronlauge (Jannasch, Hinterskirch, *B.* **31**, 1710, 1713). — Weiße körnige Masse. — Wird von Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zu o-Jod-anisol reduziert. — Salzsaures Salz, 2-Methoxy-phenyljodidchlorid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. Citronengelbe Kryställchen. Wandelt sich beim Aufbewahren, sowie beim Eintragen in Jodkaliumlösung unter Entwicklung von HCl in 5-Chlor-2-jod-anisol um.

Methyl-[2-jodo-phenyl]-äther, o-Jodo-anisol $C_7H_7O_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot IO_2$. *B.* Beim Leiten von Wasserdampf durch mit Wasser verriebenes o-Jodoso-anisol, neben o-Jod-anisol (Jannasch, Hinterskirch, *B.* **31**, 1714). — Weiße Nadeln (aus Wasser).

Äthyl-[2-jod-phenyl]-äther, o-Jod-phenetol $C_8H_9OI = C_6H_4I\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von o-Phenetidin und Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (Reverdin, *B.* **29**, 2596; *Bl.* [3] **17**, 116). — $Kp_{735,5}$: 245°. Löslich in Alkohol und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Nitrierung 2-Jod-4-nitro-phenetol.

2-Äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_9OCl_2I = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf o-Jod-phenetol in Chloroformlösung (Jannasch, Naphtali, *B.* **31**, 1714). — Gelb. Zersetzt sich bei 68°. — Geht beim Aufbewahren unter Salzsäureentwicklung in 5-Chlor-2-jod-phenetol über.

3-Jod-phenol, m-Jod-phenol $C_6H_5OI = C_6H_4I\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von m-Jod-anilin und Kochen des Diazoniumsulfats mit Wasser (Körner, *C. r.* **63**, 566; *Z.* **1866**, 322; Noelting, Stricker, *B.* **20**, 3020). Aus m-Amino-phenol durch Diazotieren

und Erhitzen der Diazoniumverbindung mit konz. Kaliumjodidlösung (N., ST.). — *Darst.* Man gießt 20 g m-Jod-anilin unter Rühren in ein Gemisch von 15 g konz. Schwefelsäure und 300 g Eis, diazotiert mit einer Lösung von 6,6 g Natriumnitrit, fügt die klare Diazoniumsalzlösung zu 150 ccm kochender 30%₀iger Schwefelsäure hinzu und zieht das m-Jod-phenol nach dem Erkalten der Lösung mit Äther aus (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 66). — Nadeln (aus Ligroin). F: 40° (N., ST.). Flüchtig mit Wasserdampf (N., ST.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin (K.; N., ST.).

Methyl-[3-jod-phenyl]-äther, m-Jod-anisol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf m-Jod-phenol in einer Lösung von etwas überschüssiger alkoh. Natronlauge bei 100° (HIRTZ, *B.* **29**, 1409). Durch Diazotierung von m-Anisidin und Einfließenlassen der stark gekühlten Diazoniumsalzlösung in warme Jodwasserstoffsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3026). — Öl. Kp: 244—245° (korr.) (H.). Kp_{11}: 110—110,5° (B., V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Brom in Chloroform erzeugt x-Brom-3-jod-anisol (H.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure entsteht ein x.x-Dinitroderivat (REVERDIN, PHILIPP, *B.* **38**, 3776); *Bl.* [3] **33**, 1322; *C.* **1906 I**, 233).

4-Jod-phenol, p-Jod-phenol $C_6H_5OI = C_6H_4I \cdot OH$. *B.* Neben o-Jod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol als Hauptprodukt beim Behandeln von Phenol mit der berechneten Menge Jod und Jodsäure in alkal. Lösung (KÖRNER, *A.* **137**, 213; *C. r.* **63**, 566; *J.* **1867**, 615; *Z.* **1868**, 322). Durch Diazotieren von p-Jod-anilin und Kochen des Diazoniumsulfats mit Wasser (GRIESS, *Z.* **1865**, 427). Durch Diazotieren von p-Amino-phenol und Behandlung der Diazoniumverbindung mit Jodwasserstoffsäure (NOELTING, WRZESINSKI, *B.* **8**, 820; NOE., STRICKER, *B.* **20**, 3021; vgl. auch NEUMANN, *A.* **241**, 74). — Flache Nadeln (aus Wasser). F: 92° (NEU.), 93—94° (NOE., ST.). Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft (NEU.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (NEU.; vgl. LOBANOW, *B.* **8**, 1251). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GRIESS). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 602. — Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure (NEU.). Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Kälte 2.4-Dijod-phenol (NEU.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Hydrochinon (K., *C. r.* **63**, 566; *J.* **1867**, 615; *Z.* **1868**, 322) und bei höherer Temperatur Resorcin (NOE., W.). p-Jod-phenol gibt mit wäßr. Formaldehydlösung und Ammoniak ein citronengelbes Kondensationsprodukt (HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 200064; *C.* **1908 II**, 359). — AgC_6H_4OI. Farblos (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4877, 4882).

Methyl-[4-jod-phenyl]-äther, p-Jod-anisol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol durch Quecksilberoxyd und Jod in Alkohol (BEENANS, *Bl.* [3] **25**, 819). Durch Diazotierung von p-Anisidin und Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (REVERDIN, *B.* **29**. 1000; *Bl.* [3] **15**, 641; HIRTZ, *B.* **29**, 1409). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 51—52°; Kp_{726}: 237° (R., *B.* **29**, 1000; *Bl.* [3] **15**, 641). — Gibt bei der Oxydation mit Chlor oder unterchloriger Säure zuerst 4-Methoxy-phenyljodidchlorid (s. u.) und schließlich p-Jodo-anisol (s. u.) (LIEBRECHT, D. R. P. 161725; *C.* **1905 II**, 183). Liefert beim Erhitzen mit Kupfer auf 230—240° 4.4′-Dimethoxy-diphenyl (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 67). Flüssiges oder gasförmiges Brom erzeugt 2.4-Dibrom-anisol (HIRTZ). Mit der berechneten Menge Brom in Chloroform entsteht 2-Brom-4-jod-anisol (HIRTZ). Mit Salpetersäure (D: 1,5) entstehen 4-Jod-2-nitro-anisol und 2-Jod-4-nitro-anisol (R., *B.* **29**, 1000, 2595; *Bl.* [3] **15**, 641; **17**, 115).

Methyl-[4-jodoso-phenyl]-äther, p-Jodoso-anisol $C_7H_7O_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot IO$. *B.* Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht durch Schütteln von p-Jod-anisol mit HOCl oder durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des p-Jod-anisols; man zersetzt das Salz mit Wasser, verdünnter Natronlauge oder Pyridinlösung (LIEBRECHT, D. R. P. 161725; *C.* **1905 II**, 183). Die freie Base entsteht direkt durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine mit Wasser versetzte Lösung von p-Jod-anisol in Pyridin (L.). — Weiße Krystalle. Löslich in Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich von selbst in p-Jodo-anisol und p-Jod-anisol. Gibt mit Chlor oder unterchloriger Säure p-Jodo-anisol. — Salzsaures Salz, 4-Methoxy-phenyljodidchlorid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser. Lagert sich spontan zu im Kern chloriertem Jodanisol um.

Methyl-[4-jodo-phenyl]-äther, p-Jodo-anisol $C_7H_7O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$. *B.* Aus p-Jod-anisol oder p-Jodoso-anisol durch Oxydation mit Chlor oder unterchloriger Säure (LIEBRECHT, D. R. P. 161725; *C.* **1905 II**, 183). — Weiße Blättchen. Explosionspunkt etwa 225° (L.). In Alkohol, Äther unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser löslich (L.). — Wirkt antiseptisch (L.). Findet Anwendung als Antiseptikum unter der Bezeichnung „Isoform" (vgl. *C.* **1904 II**, 1249).

Äthyl-[4-jod-phenyl]-äther, p-Jod-phenetol $C_8H_9OI = C_6H_4I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von p-Phenetidin und Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Kaliumjodid (REVERDIN, *B.* **29**, 2596; *Bl.* [3] **17**, 116). — Krystalle. F: 29°; Kp_{729}: 249—250°; sehr

leicht löslich in Äther und Chloroform (R.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupfer auf 230° bis 240° 4.4'-Diäthoxy-diphenyl (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A*. **332**, 68). Bei der Nitrierung wurde 2-Jod-4-nitro-phenetol erhalten (R.).

4-Äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_9OCl_2I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$. *B*. Aus p-Jod-phenetol mit Chlor oder unterchloriger Säure (LIEBRECHT, D. R. P. 161725; *C*. **1905 II**, 183). — Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser.

Äthyl-[4-jodo-phenyl]-äther, p-Jodo-phenetol $C_8H_9O_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$. *B*. Aus p-Jod-phenetol oder aus 4-Äthoxy-phenyljodidchlorid durch Oxydation mit Chlor oder unterchloriger Säure (L., D. R. P. 161725; *C*. **1905 II**, 183). — Weiße Blättchen. Explodiert gegen 225°. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. — Wirkt antiseptisch.

Essigsäure-[4-jod-phenyl]-ester, [4-Jod-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2I = C_6H_4I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. Aus p-Jod-phenol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (WOHLLEBEN, *B*. **42**, 4374). — Täfelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 32—32,5°. Sehr leicht löslich.

Methyl-[5-chlor-2-jod-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-jod-anisol $C_7H_6OClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Beim Aufbewahren von 2-Methoxy-phenyljodidchlorid oder beim Eintragen desselben in Jodkaliumlösung (JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B*. **31**, 1711). — Farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 48°.

4-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid $C_7H_6OCl_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. *B*. Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte $CHCl_3$-Lösung von 5-Chlor-2-jod-anisol (JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B*. **31**, 1713). — Citronengelbe durchsichtige Tafeln (aus CS_2). — An trockner Luft haltbar. Geht in CS_2-Lösung nach längerem Stehen und Feuchtwerden allmählich wieder in 5-Chlor-2-jod-anisol über.

Äthyl-[5-chlor-2-jod-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-jod-phenetol $C_8H_8OClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot C_2H_5$. *B*. Beim Aufbewahren von 2-Äthoxy-phenyljodidchlorid (JANNASCH, NAPHTALI, *B*. **31**, 1715). — Gelbliches Öl. Kp: 273—278° (schwache Zers.).

4-Chlor-2-äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_8OCl_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. *B*. Durch Einw. von Chlor auf 5-Chlor-2-jod-phenetol (JANNASCH, NAPHTALI, *B*. **31**, 1715). — Chromgelbe, durchsichtige Prismen (aus CS_2). An trockner Luft haltbar. Zersetzt sich bei 103°.

2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-jod-phenol $C_6H_2OCl_3I = C_6HCl_3I \cdot OH$. *B*. Aus 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-amino-phenol durch Diazotieren mit salpetriger Säure in wäßr. Alkohol und Zersetzung des entstandenen Trichlordiazophenols (Syst. No. 2199) mit Jodwasserstoffsäure (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 391). — Nadeln. F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Überleiten von Chlor entsteht Pentachlorphenol.

Äthyl-[2.3.5 oder 2.3.6-trichlor-4-jod-phenyl]-äther, 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-jod-phenetol $C_8H_6OCl_3I = C_6HCl_3I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Erhitzen von 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-jod-phenol-Natrium mit C_2H_5I in Alkohol (L., *J. pr.* [2] **33**, 392). — Nadeln. F: 60—61°.

Methyl-[4-brom-2-jod-phenyl]-äther, 4-Brom-2-jod-anisol $C_7H_6OBrI = C_6H_3BrI \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Aus o-Jod-anisol mit der berechneten Menge Brom in Chloroform (HIRTZ, *B*. **29**, 1410). — Tafeln. F: 68°.

Methyl-[x-brom-3-jod-phenyl]-äther, x-Brom-3-jod-anisol $C_7H_6OBrI = C_6H_3BrI \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Aus m-Jod-anisol und Brom in Chloroform (HIRTZ, *B*. **29**, 1410). — Öl. Siedet im Vakuum bei 163—164°; Kp: 285—295° (Zers.). — Bei der Einw. von Chlor wurde ein x-Chlor-x-brom-3-jod-anisol erhalten.

Methyl-[2-brom-4-jod-phenyl]-äther, 2-Brom-4-jod-anisol $C_7H_6OBrI = C_6H_3BrI \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Aus p-Jod-anisol und der berechneten Menge Brom in Chloroform (HIRTZ, *B*. **29**, 1410). — Tafeln. F: 89°.

Methyl-[x-chlor-x-brom-3-jod-phenyl]-äther, x-Chlor-x-brom-3-jod-anisol $C_7H_5OClBrI = C_6H_2ClBrI \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Durch Chlorieren von x-Brom-3-jod-anisol (s. o.) (HIRTZ, *B*. **29**, 1411). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°.

2.4-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot OH$. *B*. Neben 2.4.6-Trijod-phenol bei der Einw. von Jod in Kaliumjodidlösung auf eine alkal. Phenollösung (BRENANS, *C. r.* **132**, 831; *Bl.* [3] **25**, 630). Durch Vermischen von o- oder p-Jod-phenol bei —10° mit konz. Schwefelsäure und längeres Stehenlassen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur (NEUMANN, *A*. **241**,

71, 76). Aus 2.4-Dijod-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (SCHALL, *B.* **20**, 3364; B., *C. r.* **139**, 65; *Bl.* [3] **31**, 979). — *Darst.* Durch Jodieren von Phenol mit Jod-Jodkalium in Gegenwart von Alkali: B., *C. r.* **132**, 831, 832; *Bl.* [3] **25**, 630. — Nadeln (aus Wasser). F: 72° (NEU.). Sublimiert gegen 100° (B., *C. r.* **132**, 832). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, weniger löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Wasser (B., *C. r.* **132**, 832; *Bl.* [3] **25**, 631). — Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (B., *C. r.* **134**, 359; *Bl.* [3] **27**, 401). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,3) entsteht Pikrinsäure (NEU.).

Methyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther, 2.4-Dijod-anisol $C_7H_6OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2.4-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **132**, 832; *Bl.* [3] **25**, 631). Aus 2-Jod-4-amino-anisol, sowie aus 4-Jod-2-amino-anisol durch Diazotieren und Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (REVERDIN, *B.* **29**, 999, 1003; *Bl.* [3] **15**, 640, 644). Neben etwas 3-Jod-4-methoxy-benzaldehyd durch Jodierung des Anisaldehyds bei 160° in geschlossenem Gefäß in Gegenwart von Jodsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 143). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68—69° (R.; B.), 65,5—66,5° (S.).

Äthyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther, 2.4-Dijod-phenetol $C_8H_8OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-4-amino-phenetol durch Diazotieren und Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (REVERDIN, *B.* **29**, 2597; *Bl.* [3] **17**, 117). — Prismen (aus Benzol). F: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol.

Propyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther $C_9H_{10}OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Propyljodid in Alkohol (BRENANS, *C. r.* **133**, 160; *Bl.* [3] **25**, 819). — Farblose Blättchen (aus Benzol), Tafeln (aus Eisessig). F: 32°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Alkohol und Eisessig.

Isopropyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther $C_9H_{10}OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Isopropyljodid in Alkohol (B., *C. r.* **133**, 160; *Bl.* [3] **25**, 820). — Flüssig. Kp_{77}: 235—237° (korr.). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Alkohol und Eisessig.

Allyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther $C_9H_8OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Allyljodid in Alkohol (B., *C. r.* **133**, 160; *Bl.* [3] **25**, 820). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{139}: 110—112°. Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Alkohol und Eisessig.

Essigsäure-[2.4-dijod-phenyl]-ester, [2.4-Dijod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Dijod-phenol mit Acetylchlorid auf 100° (NEUMANN, *A.* **241**, 80) oder mit Essigsäureanhydrid auf 125° (BRENANS, *C. r.* **132**, 833; *Bl.* [3] 25, 632). — Lange flache Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch (VATER, *A.* **241**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 93). F: 70—71° (B.).

Bernsteinsäure-bis-[2.4-dijod-phenyl]-ester, Bis-[2.4-dijod-phenyl]-succinat $C_{16}H_{10}O_4I_4 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3I_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dijod-phenol mit überschüssigem Succinylchlorid auf 80° (B., *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 822). — Prismen (aus heißem Benzol). F: 209°. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

2.5-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Dijod-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösung (BRENANS, *C. r.* **135**, 179; *Bl.* [3] **27**, 965). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 99°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Petroläther.

Essigsäure-[2.5-dijod-phenyl]-ester, [2.5-Dijod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dijod-phenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **135**, 179; *Bl.* [3] **27**, 966). — Farblose Prismen (aus Essigester). F: 70°. Leicht löslich in Methylalkohol, Essigester, Benzol und Petroläther.

2.6-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot OH$. *B.* Neben o-Jod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol beim Eintragen von Jod in mit CS_2 übergossenes, bei 300° getrocknetes Phenolnatrium (SCHALL, *B.* **16**, 1897, 1902; vgl. SCH., *B.* **20**, 3364; BRENANS, *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 398). Aus 2.6-Dijod-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (B., *C. r.* **138**, 1505; *Bl.* [3] **31**, 976). — Krystalle. F: 68° (SCH.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (SCH.). — Gibt bei der Einw. von Jod und Quecksilberoxyd 2.4.6-Trijod-phenol (B., *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 399). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,478) in Eisessig bei —5° 2.6-Dijod-4-nitro-phenol und 6-Jod-2-nitro-phenol; bei energischerer Nitrierung entsteht Pikrinsäure (B., *C. r.* **134**, 358, 359; *Bl.* [3] **27**, 400, 401, 402). Bei der Einw. von Chloroform in Gegenwart von Alkali wird 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd gebildet (B., *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 399).

Methyl-[2.6-dijod-phenyl]-äther, 2.6-Dijod-anisol $C_7H_6OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2.6-Dijod-phenol (B., *Bl.* [3] **27**, 399). — Nadeln (aus Alkohol).

Prismen (aus Eisessig). F: 35° (B., *C. r.* **134**, 358; *Bl.* [3] **27**, 399). — Liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und Eisessig bei 65° 2.6-Dijod-4-nitro-anisol (B., *Bl.* [3] **27**, 402).

Äthyl-[2.6-dijod-phenyl]-äther, 2.6-Dijod-phenetol $C_8H_8OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von 2.6-Dijod-phenol (B., *C. r.* **134**, 358; *Bl.* [3] **27**, 399). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Eisessig). F: 41—42°.

Propyl-[2.6-dijod-phenyl]-äther $C_9H_{10}OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dijod-phenol, Propyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (B., *Bl.* [3] **27**, 400). — Flüssig. Kp_{62}: 138—140°.

Isopropyl-[2.6-dijod-phenyl]-äther $C_9H_{10}OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dijod-phenol, Isopropyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (B., *Bl.* [3] **27**, 400). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{62}: 198—201°.

Allyl-[2.6-dijod-phenyl]-äther $C_9H_8OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2$. *B.* Aus 2.6-Dijod-phenol, Allyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (B., *C. r.* **134**, 358; *Bl.* [3] **27**, 400). — Farblose Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 46°.

Essigsäure-[2.6-dijod-phenyl]-ester, [2.6-Dijod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2I_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dijod-phenol mit Acetylchlorid (SCHALL, *B.* **16**, 1902). — Kleine Säulen (aus Eisessig). F: 107°.

3.4-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}OH$. *B.* Aus diazotiertem 3.4-Dijod-anilin durch Verkochen (BRENANS, *C. r.* **136**, 1078; *Bl.* [3] **29**, 605). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 83°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

3.5-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}OH$. *B.* Aus 3.5-Dijod-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser (BRENANS, *C. r.* **136**, 237; *Bl.* [3] **29**, 229). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 103—104°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-[3.5-dijod-phenyl]-äther, 3.5-Dijod-phenetol $C_8H_8OI_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dijod-phenol durch Äthylierung mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (B., *C. r.* **136**, 237; *Bl.* [3] **29**, 230). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 29—30°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, Eisessig und besonders in Benzol.

Essigsäure-[3.5-dijod-phenyl]-ester, [3.5-Dijod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2I_2 = C_6H_3I_2{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dijod-phenol mit Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **136**, 238; *Bl.* [3] **29**, 230). — Farblose Nadeln (aus Petroläther oder Methylalkohol). F: 79°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

x.x-Dijod-phenol (?) $C_6H_4OI_2$ (?) $= C_6H_3I_2{\cdot}OH$ (?). *B.* Bei der Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf eine alkoh. Phenollösung (HLASIWETZ, WESELSKY, *B.* **2**, 524). — Krystalle. F: 150°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzcatechin, aber kein Phloroglucin und kein Pyrogallol.

2.3.5-Trijod-phenol $C_6H_3OI_3 = C_6H_2I_3{\cdot}OH$. *B.* Aus 2.3.5-Trijod-anilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Wasser (BRENANS, *C. r.* **137**, 1066; *Bl.* [3] **31**, 132). — Prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 114°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-[2.3.5-trijod-phenyl]-äther, 2.3.5-Trijod-phenetol $C_8H_7OI_3 = C_6H_2I_3{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.3.5-Trijod-phenol mit alkoh. Kali und überschüssigem Äthyljodid (B., *C. r.* **137**, 1066; *Bl.* [3] **31**, 133). — Farblose Nadeln. F: 120°.

Essigsäure-[2.3.5-trijod-phenyl]-ester, [2.3.5-Trijod-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2I_3 = C_6H_2I_3{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.5-Trijod-phenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **137**, 1067; *Bl.* [3] **31**, 133). — Farblose Nadeln. F: 123°. Löslich vor allem in heißem Alkohol und Eisessig.

2.4.6-Trijod-phenol $C_6H_3OI_3 = C_6H_2I_3{\cdot}OH$. *B.* Durch Einwirkung von Jod, gelöst in Kaliumjodid, auf Phenol in alkal. Lösung, neben 2.4-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **132**, 831; *Bl.* [3] **25**, 630) bezw. unter anderen Bedingungen neben „Tetrajod-diphenylenchinon"

I I
O: ⟨ ⟩=⟨ ⟩ :O
I I

(Syst. No. 675) (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403; vgl.: KÄMMERER, BENZINGER, *B.* **11**, 560; MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2313; BAYER & Co., D. R. P. 52828; *Frdl.* **2**, 507). Durch Versetzen einer Lösung von Jod und Jodsäure in verd. Kalilauge mit Phenol (KÖRNER, *A.* **137**, 213, 214). Nehen o-Jod-phenol und 2.6-Dijod-phenol beim Eintragen von Jod in eine Sus-

pension von bei 300° getrocknetem Phenolnatrium in CS_2 (SCHALL, *B.* **16**, 1897; vgl. BR., *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 398). Aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 102; *J.* **1865**, 524). Beim Eintragen von Jodstickstoff in eine Lösung von Phenol in Natronlauge (LEPETIT, *G.* **20**, 105). Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Salicylsäure mit Jod, Lösen in Kalilauge und Versetzen der alkal. Lösung mit Salzsäure (LAUTEMANN, *A.* **120**, 300, 307; vgl. KEKULÉ, *A.* **131**, 226, 227, 231) oder beim Erhitzen von Salicylsäure mit Jod, Jodsäure und Wasser auf 100° (KE.). — *Darst.* Durch Jodieren von Phenol mit Jod-Jodkalium in Gegenwart von Alkali: BR., *C. r.* **162**, 832; *Bl.* [3] **25**, 631; CARRASCO, *C.* **1906** I, 1735. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht unangenehm, anhaftend (KÖRNER, *A.* **137**, 214). F: 156° (Kö.), 157° (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1405). Zersetzt sich beim Sublimieren (Kö.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; löslich in 50 Tln. 95%igem Alkohol, ziemlich löslich in Äther und Aceton (BRENANS, *C. r.* **132**, 833; *Bl.* [3] **25**, 632). Bindet $2NH_3$ (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — CrO_3 oxydiert zu 2.6-Dijod-p-chinon (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **26**, 2377). Mit Salzsäure und $KClO_3$ erhält man Tetrachlor-p-chinon (LAUTEMANN, *A.* **120**, 309). Überschüssiges Chlorjod führt in Pentachlorphenol über (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 103; *J.* **1865**, 525). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (LAU.). Beim Kochen mit konz. Sodalösung (LAU.) oder bei der Einw. von Jod in Gegenwart von Sodalösung (BOU.) entsteht „Tetrajod-diphenylenchinon".

Salze. Das Ammoniumsalz ist schwer löslich (LAUTEMANN, *A.* **120**, 309). — $AgC_6H_2OI_3$. Farblos (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4877, 4883). — $(HO)_2BiC_6H_2OI_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol und Wismutnitrat, gelöst in 45%igem wäßr. Glycerin; der sich abscheidende Niederschlag wird bei 35° getrocknet (CARRASCO, *C.* **1908** I, 1735). Gelbes amorphes Pulver. — $OBiC_6H_2OI_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol und Wismutnitrat, gelöst in 45%igem Glycerin; der sich abscheidende Niederschlag wird bei 80—90° getrocknet (C., *C.* **1906** I, 1736). Gelbes Pulver. Schmilzt nicht, zersetzt sich bei ca. 170° (C.). Beim Kochen mit Wasser, besonders alkalischem tritt Hydrolyse ein (C.). Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (C.). Findet unter dem Namen „Neoform" therapeutische Verwendung (C.; vgl. *C.* **1908** I, 2053).

Methyl-[2.4.6-trijod-phenyl]-äther, 2.4.6-Trijod-anisol $C_7H_5OI_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Methyljodid in Methylalkohol (BRENANS, *C. r.* **133**, 160; *Bl.* [3] **25**, 820). — Farblose Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Äther). F: 98—99°.

Äthyl-[2.4.6-trijod-phenyl]-äther, 2.4.6-Trijod-phenetol $C_8H_7OI_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Äthyljodid in Alkohol (B., *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 821). — Prismatische Nadeln (aus Äther). F: 83°.

Propyl-[2.4.6-trijod-phenyl]-äther $C_9H_9OI_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Propyljodid in Alkohol (B., *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 821). — Nadeln. F: 81°.

Allyl-[2.4.6-trijod-phenyl]-äther $C_9H_7OI_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, Kaliumhydroxyd und Allyljodid in Alkohol (B., *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 821). — Nadeln (aus Benzol). F: 113—114°. Schwer löslich in Äther.

Essigsäure-[2.4.6-trijod-phenyl]-ester, [2.4.6-Trijod-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2I_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol und Essigsäureanhydrid bei 125° (B., *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 822). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 156°.

e) Nitroso-Derivate des Phenols.

2-Nitroso-phenol, o-Nitroso-phenol $C_6H_5O_2N = \begin{matrix} CH:CH\cdot C\cdot NO \\ CH:CH\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit o-Chinon-monoxim $\begin{matrix} CH:CH\cdot C:N\cdot OH \\ CH:CH\cdot CO \end{matrix}$, Syst. No. 670.

Methyl-[2-nitroso-phenyl]-äther, o-Nitroso-anisol $C_7H_7O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer eiskalten wäßrigen Emulsion von o-Anisidin (Syst. No. 1829) in eine schwach essigsaure, gut gekühlte Lösung von CAROscher Säure (BAEYER, KNORR, *B.* **35**, 3036). — Sechsseitige schillernde Blättchen (aus Aceton-Petroläther). F: 103° (Zers.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich mit grüner Farbe in Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig, heißem Wasser, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Wird erst von siedenden Säuren oder Alkalien zersetzt. Läßt sich mit $KHSO_4$-Lösung zu o-Benzochinon-monoxim verseifen.

4-Nitroso-phenol, p-Nitroso-phenol $C_6H_5O_2N = HO\cdot C{<}\begin{matrix} CH\cdot CH \\ CH:CH \end{matrix}{>}C\cdot NO$ ist desmotrop mit p-Chinon-monoxim $OC{<}\begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix}{>}C:N\cdot OH$, Syst. No. 671.

Methyl-[4-nitroso-phenyl]-äther, p-Nitroso-anisol $C_7H_7O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben p-Nitro-anisol bei der Einw. einer schwach essigsauren Lösung von CAROscher Säure auf p-Anisidin (Syst. No. 1843) (BAEYER, KNORR, *B.* **35**, 3035). Aus N-[p-Methoxy-phenyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1937) und $FeCl_3$-Lösung unter Kühlung (RISING, *B.* **37**, 44). — Blaugrüne Prismen (aus Äther). F: 32—34° (B., K.), 23° (R.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich mit blaugrüner Farbe (B., K.). Zersetzt sich bald (B., K.). — Wird von verd. Schwefelsäure leicht, von Essigsäure langsamer zu p-Chinon-monoxim verseift (B., K.).

Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-äther, p-Nitroso-phenetol $C_8H_9O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des N-[p-Äthoxy-phenyl]-hydroxylamins (Syst. No. 1937) mit $FeCl_3$ unter Kühlung (RISING, *B.* **37**, 46). — Blaugrüne, ziemlich beständige Prismen (aus Petroläther). F: 33—34°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

Methyl-[2.5-dinitroso-phenyl]-äther, 2.5-Dinitroso-anisol $C_7H_6O_3N_2 = (ON)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ s. bei Methoxy-p-chinondioxim, Syst. No. 771.

f) Nitro-Derivate des Phenols.

2-Nitro-phenol, o-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. S. 110.

B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,39) auf Benzol in der Wärme bei Gegenwart von Quecksilbernitrat, neben Pikrinsäure und Nitrobenzol (WOLFFENSTEIN, BÖTERS, D. R. P. 194883; *C.* **1908** I, 1005). — Entsteht neben wenig p-Nitro-phenol aus Nitrobenzol und feinverteiltem Ätzkali bei 45—50° (WOHL, *B.* **32**, 3487; D. R. P. 116790; *C.* **1901** I, 149). Nach LEPSIUS (vgl. WOHL, AUE, *B.* **34**, 2444 Anm. 2) entstehen bei Ausführung dieser Reaktion im großen aus 5 Mol. Nitrobenzol 3 Mol. o-Nitro-phenol und 1 Mol. Azoxybenzol. o-Nitro-phenol entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von o-Chlor-nitrobenzol (Bd. V, S. 241) mit Sodalösung und Ätznatron auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 118; *Z.* **1870**, 231). Durch Erhitzen von o-Brom-nitrobenzol (Bd. V, S. 247) mit Kalilauge im Druckrohr (WALKER, ZINCKE, *B.* **5**, 116). Beim Kochen von o-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 257) mit verd. Natronlauge (LAUBENHEIMER, *B.* **9**, 1828). — o-Nitro-phenol entsteht neben p-Nitro-phenol und einem Harz beim Behandeln von Phenol mit verd. Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *A.* **103**, 348; *Soc.* **10**, 204; FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **78**, 296; *A.* **110**, 151). Bei der Nitrierung des Phenols nimmt mit steigender Reaktionstemperatur das Verhältnis von o- zu p-Nitro-phenol zu (KÖRNER, *G.* **4**, 440 Anm. 4; *J.* **1875**, 364 Anm. 3; GOLDSTEIN, Ж. **10**, 353; *B.* **11**, 1943; vgl. auch PICTET, *C. r.* **116**, 817). o-Nitro-phenol bildet sich neben sehr wenig p-Nitro-phenol, beim Erhitzen von Phenol mit Äthylnitrat, Wasser und Schwefelsäure auf 50° (NATANSON, *B.* **13**, 416). Neben p-Nitro-phenol bei der Nitrierung von Phenol mit Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165) oder Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* **39**, 3801) in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Leiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Stärke) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 g Phenol in 1 Liter Äther, neben p-Nitro-phenol und p-Oxy-benzoldiazonium-nitrat (WESELSKY, *B.* **8**, 98). Neben p-Nitro-phenol durch Einw. von NO_2 auf trocknes Phenolnatrium unter CS_2 (SCHALL, *B.* **16**, 1901) oder auf Phenol in Benzol (AUWERS, *B.* **35**, 456). — Entsteht durch Erhitzen von 3-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) mit Kalk (HÜBNER, *B.* **8**, 1221; *A.* **195**, 41). Durch Einw. von überhitztem Wasserdampf auf 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) (BAYER & Co., D. R. P. 43515; *Frdl.* **1**, 463), zweckmäßig bei Gegenwart von viel konz. Schwefelsäure (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 588). — Neben p-Nitro-phenol durch Diazotieren von Anilin mit 3 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung und rasches Zerlegen des Reaktionsproduktes mit siedender Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 298; vgl. NOELTING, WILD, *B.* **18**, 1338). Trocknes Benzoldiazonium-nitrat zerfällt beim Erhitzen mit Toluol, absol. Methyl- oder Äthylalkohol teilweise in o-Nitro-phenol und Stickstoff (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 388, 390; BEESON, *Am.* **18**, 238, 242; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 67; *J.* **1866**, 445). o-Nitro-phenol entsteht bei der Oxydation von o-Amino-phenol mit Sulfomonopersäure in Äther (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 473) oder mit Natriumsuperoxyd in Wasser (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084). Durch Einw. von Luft auf in Äther suspendiertes Dinatrium-Phenylhydroxylamin (J. SCHMIDT, *B.* **32**, 2917). — Entsteht nach FRITZSCHE (*J. pr.* [I] **16**, 507) in sehr geringer Menge bei der Oxydation von Indigo durch Salpetersäure.

Darst. Man versetzt die Lösung von 80 g Natriumnitrat in 200 g Wasser mit 100 g konz. Schwefelsäure, kühlt auf 25° ab und tröpfelt langsam die durch Erwärmen verflüssigte Mischung von 50 g krystallisiertem Phenol und 5 g Alkohol hinzu, wobei man auf 25—30° abkühlt. Man läßt unter öfterem Schütteln 2 Stdn. stehen und fällt durch 2 Vol. Wasser das Reaktionsprodukt als dunkles Öl aus. Man gießt die meiste Säure vom Öl ab, wäscht mit Wasser nach, fügt $^1/_2$ Liter Wasser hinzu und destilliert mit Wasserdampf das o-Nitro-

phenol über, während das zugleich gebildete p-Nitro-phenol im Destillierkolben zurückbleibt; Ausbeute an o-Nitro-phenol: 30 g (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 15. Aufl. [Berlin-Leipzig 1920], S. 275). Man trägt 50 g krystallisiertes Phenol langsam unter Umschütteln in 300 g Salpetersäure (D: 1,11) unter Wasserkühlung ein, läßt das Gemisch, zeitweise schüttelnd, einige Stunden in der Kälte stehen und dekantiert die Säure von dem abgeschiedenen Öl. Dieses wäscht man mehrmals mit Wasser und destilliert im Dampfstrome, wobei reines o-Nitro-phenol übergeht, das zu langen Nadeln erstarrt; Ausbeute 15—20 g (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 56). — Reindarstellung: HANTZSCH, GORKE, *B.* **39**, 1080.

Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Äther) von aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruch und süßem Geschmack (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 301; *A.* **110**, 152). F: 44,27° (MILLS, *Philos. Magazine* [5] 14, 27; *J.* **1882**, 103), 44,5° (SSAPOSHNIKOW, HELWIG, Ж. **35**, 1096; *Ph. Ch.* **49**, 693), 44,51° (BOGOJAWLENSKI, *C.* **1905 II**, 946), 44,95° (HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 666); Schmelzpunkt bei höheren Drucken: HEIDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **84**, 728, 731; HULETT. Erstarrungstemperaturen von Schmelzgemischen aus o-Nitro-phenol und Naphthalin: Ss., HEL. Kp: 214° (FRITZSCHE), 216° (HOFMANN, *A.* **103**, 349; *Soc.* **10**, 204). D^{14}: 1,484 (BARKER, *Z. Kr.* **44**, 157); Dichte des geschmolzenen o-Nitro-phenols bei 45,2°: 1,2945 (SCHIFF, *A.* **223**, 263); Ausdehnung: SCHIFF. — o-Nitro-phenol ist wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, leicht in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol (FRITZSCHE); Löslichkeit in Benzol bei verschiedenen Temperaturen: BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW, WINOGRADOW, *C.* **1907 I**, 1738. Dichten der Lösungen in Chloroform: LUMSDEN, *Soc.* **91**, 26. Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 685. Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* **35 I**, 221. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 74,37 (AMPOLA, RIMATORI, *R. A. L.* [5] **8 II**, 31). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 696; in Nitrobenzol: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8 II**, 60; *G.* **29 II**, 362; in Naphthalin: AU., *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 602; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 348; in Naphthalin, p-Dibrom-benzol, Nitrobenzol, m-Dinitro-benzol, Benzil: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 304, 315. — Absorption in alkoh. Lösung: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **89**, 519. Absorption des Dampfes und der Lösungen in Äther und Ligroin: HANTZSCH, *B.* **38**, 1099. Absorption im Ultraviolett: AGAFONOW, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. [phys. Tl.]* **28 I**, 213; *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] **2**, 354. Die alkoh. Lösung zeigt bei sehr tiefer Temp. (flüssiger Luft) erst in äußerster Verdünnung eine ganz vorübergehende, schwach gelbliche Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909 II**, 959, 1618). — Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 316. — Wärmetönung bei der Lösung von o-Nitrophenol in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905 II**, 436. Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106; BOGOJAWLENSKI, *C.* **1905 II**, 946. Molekulare Verbrennungswärme: 688,2 Cal. (konst. Druck), 688,6 Cal. (konst. Volum) (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **121**, 423; *Bl.* [3] 13, 1047). Spezifische Wärme: BOGOJ. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $6,0\times10^{-8}$, bei 25°: $7,5\times10^{-8}$, bei 35°: 8.3×10^{-8} (HANTZSCH, *B.* **32**, 3071), bei 18°: $5,6\times10^{-8}$ (EULER, BOLIN, *Ph. Ch.* **88**, 76), bei 25°: $6,8\times10^{-8}$ (HOLLEMAN, HERWIG, *R.* **21**, 444). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 736. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 295; FRAN., *Ph. Ch.* **89**, 297; in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **81**, 230. Wärmetönung bei der Neutralisation durch NaOH: LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 263; *J.* **1878**, 96; ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 478; *Bl.* [3] **2**, 717; *J.* **1889**, 239. o-Nitrophenol bindet bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1808 II**, 2009). Über Salzbildung mit Diäthylamin, Propylamin, Tripropylamin, asymm. Dimethylhydrazin, Piperidin, Coniin in Äther bei —70° vgl. PETERS, *B.* **39**, 2783. Wurde wegen des mit der Salzbildung verbundenen Farbumschlags (gelb-rot) als Indicator bei der Acidimetrie vorgeschlagen (LUNGE, *Z. Ang.* **17**, 202). o-Nitro-phenol zersetzt Carbonate (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 115; *Z.* **1870**, 229). Läßt sich aus dem trocknen oder in Wasser gelösten Natriumsalz durch einen Strom von CO_2 fast völlig in Freiheit setzen (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 690), jedoch bedeutend langsamer als Phenol (RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **28**, 1239).

o-Nitro-phenol wird von Kaliumpermanganat zu Dinitrodiphenol $[HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2$ (Syst. No. 563) oxydiert (GOLDSTEIN, Ж. **6**, 193; *B.* **7**, 734). Durch Behandeln von o-Nitrophenol mit Ammoniumpersulfat und Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. entsteht Nitrohydrochinon (Syst. No. 555) (ELBS, *J. pr.* [2] **48**, 179). o-Nitro-phenol wird beim Kochen mit Ammoniumpersulfat in wäßr. Lösung unter Bildung von Salpetersäure und etwas HCN zerstört (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* **148**, 1111). — o-Nitro-phenol läßt sich durch folgende Reduktionsmittel in o-Amino-phenol (Syst. No. 1827) überführen: durch Schwefelnatrium (HOFMANN, *A.* **103**, 351; *Soc.* **10**, 207); durch Schwefelammonium (J. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 281; PAUL, *Z. Ang.* **8**, 593); durch hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$ in siedender alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, *B.* **38**, 3562); durch Natriumamalgam in alkal.

Lösung (BRUNCK; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, III. Bd. [Erlangen 1867], S. 41); durch amalgamiertes Aluminium in verd. Alkohol (H. WISLICENUS, S. KAUFMANN, *B.* **28**, 1326); durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **58**, 400); durch Zinkstaub in siedendem Wasser (BAMBERGER, *B.* **28**, 250), bei Gegenwart von $CaCl_2$ (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **11**, 1044); durch Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, III. Bd. [Erlangen 1867], S. 62); durch Stannochlorid in Salzsäure (PAUL). Kinetik der Reduktion durch alkal. Zinnoxydullösung: GOLDSCH., ECK., *Ph. Ch.* **58**, 421, 445, 448; Kinetik der Reduktion durch $SnCl_2$ in Salzsäure: GOLDSCHM., SUNDE, *Ph. Ch.* **58**, 9, 40; vgl. auch *Ph. Ch.* **56**, 452. Reduktion zu o-Amino-phenol erfolgt auch beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Xylol (BARR, *B.* **20**, 1498). o-Amino-phenol entsteht ferner, neben roten und braunen Produkten, bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-phenol an Platinkathoden unter verschiedenen Bedingungen (ELBS, *J. pr.* [2] **43**, 40), besonders leicht in Gegenwart überschüssiger Natronlauge (ELBS, *J. pr.* [2] **43**, 45; W. LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1898** I, 902). Durch elektrolytische Reduktion von o-Nitro-phenol, gelöst in Anilin bei Gegenwart von Anilinhydrochlorid, entsteht neben einer blauen Base, deren Hydrochlorid in Alkohol leicht löslich ist, eine bronzebraun gefärbte Base (F: 203—204°), deren Hydrochlorid sich in Alkohol wenig löst (W. LÖB, D. R. P. 116336; *C.* **1901** I, 75). — Bei der Einw. von Chlor auf o-Nitro-phenol entstehen 4-Chlor-2-nitro-phenol und 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195), wahrscheinlich auch 6-Chlor-2-nitro-phenol (FAUST, MÜLLER, *A.* **173**, 308). Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in o-Nitro-phenol, gelöst in 3 Mol.-Gew. Kalilauge, entsteht 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (TARUGI, *G.* **30** II, 491). Die Einw. von freiem Brom auf o-Nitro-phenol führt zu 4-Brom-2-nitro-phenol und 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (BRUNCK, *Z.* **1867**, 203; *J.* **1867**, 618; KÖRNER, *Z.* **1868**, 323; STAEDEL, *A.* **217**, 55, 58). Durch Zusatz von Bromwasser zu einer kalten alkal. Lösung von o-Nitro-phenol entsteht 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (GOLDSTEIN, Ж. **10**, 354; *B.* **11**, 1944). Dieses entsteht auch aus o-Nitrophenol und überschüssigem Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ (BODROUX, *C. r.* **128**, 1285; *Bl.* [3] **19**, 759). o-Nitro-phenol gibt mit berechneten Mengen Jod und Quecksilberoxyd in Eisessig 4-Jod-2-nitro-phenol und 6-Jod-2-nitro-phenol (HÜBNER, BUSCH, *B.* 7, 462; vgl. BRENANS, *C. r.* **134**, 359). Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Jod und 1 Mol.-Gew. Jodsäure auf 5 Mol.-Gew. o-Nitro-phenol in alkal. Lösung entsteht ein Monojodnitrophenol; mit den doppelten Mengen Jod und Jodsäure entsteht 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (KÖ., *J.* **1867**, 617; *Z.* **1868**, 324, 325). — Wird o-Nitro-phenol mit etwa 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,37) gelinde erwärmt, so bilden sich viel 2.4- und wenig 2.6-Dinitro-phenol (HÜBNER, SCHNEIDER, *Z.* **1871**, 524; *A.* **167**, 101; SALKOWSKI, *A.* **174**, 270); bei weiterer Nitrierung entsteht Pikrinsäure (KÖ., *J.* **1867**, 616; *Z.* **1868**, 323). — o-Nitro-phenol liefert mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei gewöhnlicher Temp. nur 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 521; vgl. KEKULÉ, *Z.* **1867**, 641; *J.* **1867**, 638; POST, BRACKEBUSCH, *B.* 7, 166). ARMSTRONG und BROWN (*B.* **7**, 924, 1025) erhielten bei der Sulfurierung des o-Nitro-phenols unter nicht angegebenen Bedingungen außer 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) in geringer Menge 6-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2). Wird fein verteiltes o-Nitro-phenol mit rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3) und ganz wenig Quecksilber vorsichtig erwärmt, so bilden sich verschiedene Sulfonsäuren, darunter eine Nitrophenol-trisulfonsäure (Syst. No. 1551) (GNEHM, KNECHT). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf o-Nitro-phenol in CS_2 entsteht 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (AR., *Soc.* **24**, 175; *J.* **1871**, 661; GNEHM, KNECHT). — 35%iges wäßr. Ammoniak wirkt auf o-Nitro-phenol bei 160—170° ein unter Bildung von o-Nitro-anilin (Syst. No. 1671) (MERZ, RIS, *B.* **19**, 1751). — Die Einw. von PCl_5 auf o-Nitro-phenol in der Hitze verläuft (nicht glatt) unter Bildung von Phosphorsäure-tris-[o-nitro-phenyl]-ester, sehr wenig o-Chlor-nitrobenzol und braunen harzigen Produkten (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 116; *Z.* **1870**, 230). Beim Erhitzen von o-Nitro-phenol mit Aluminiumchlorid entsteht die Verbindung $Cl_2AlC_6H_4O_3N = C_6H_4(NO_2)\cdot O\cdot AlCl_2$ (S. 217) (PERRIER, *C. r.* **122**, 196; *Bl.* [3] **15**, 1181). — Durch Schmelzen von o-Nitro-phenol mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser entsteht o-Azophenol (Syst. No. 2112) (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* **196**, 345). — Beim Kochen von o-Nitro-phenol-Natrium mit Quecksilberacetat in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Mercuri-aci-o-nitrophenol-anhydrid (s. bei der Verbindung $(HO\cdot Hg)^4C_6H_3(NO_2)^2(OH)^1$, Syst. No. 2350) (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1115).

Die Methylierung des o-Nitro-phenols nach den gebräuchlichen Methoden führt zu o-Nitro-anisol, S. 217—218. Durch Einw. von überschüssigem Methyljodid auf o-Nitrophenol-Silber läßt sich, bei Ausschluß aller Unreinigkeiten, neben dem farblosen o-Nitro-anisol der rote aci-o-Nitro-phenol-methyläther (Syst. No. 670) gewinnen (HANTZSCH, GORKE, *B.* **39**. 1076, 1080). Aus o-Nitro-phenol-Kalium, Äthylbromid und Alkohol bei 140—160° (GROLL, *J. pr.* [2] **12**, 207) sowie durch Einw. von Äthyljodid auf o-Nitro-phenol-Silber (J. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 313; *A.* **110**, 155) entsteht o-Nitro-phenetol. Durch Einw. von o-Nitro-phenol-Natrium auf Äthylenbromid in der Hitze werden [β-Brom-äthyl]-[o-nitro-phenyl]-äther und Äthylenglykol-bis-[o-nitro-phenyl]-äther erhalten (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **21**, 127; **24**, 241).

o-Nitro-phenol-Kalium liefert, mit $^2/_3$ Mol.-Gew. Chloroform und Alkohol auf 140—150° erhitzt, Orthoameisensäure-tris-[o-nitro-phenyl]-ester (WE., *J. pr.* [2] **26**, 445). Durch mehrtägiges Erhitzen von o-Nitro-phenol-Natrium in wäßr. Alkohol mit Methylchloroform entsteht Orthoessigsäure-tris-[o-nitro-phenyl]-ester (HEIBER, *B.* **24**, 3680). Beim Erhitzen von o-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoh. Kali auf 140° entsteht 3-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) (HASSE, *B.* **10**, 2187). o-Nitro-phenol-Kalium gibt mit o-Chlor-nitrobenzol bei 240° 2.2'-Dinitro-diphenyl-äther (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084; **30**, 738 Anm. 2). — o-Nitro-phenol, gelöst in konz. Schwefelsäure, liefert mit wäßr. Formaldehydlösung 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Syst. No. 563) (Höchster Farbw., D. R. P. 72490; *Frdl.* **3**, 77). Durch Kochen von o-Nitro-phenol mit wäßr. Formaldehydlösung und konz. Salzsäure entsteht 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid (Syst. No. 527) (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2458; BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81). o-Nitro-phenol liefert mit Formaldehyd und Piperidin in 75%igem Alkohol die Verbindung $(C_5H_{10}N \cdot CH_2)^1C_6H_3(OH)^4(NO_2)^3$ (Syst. No. 3038) (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 289). Durch Erhitzen von o-Nitro-phenol-Kalium in Aceton mit Chloraceton auf 90—120° erhält man o-Nitro-phenoxy-aceton (STOERMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1634). — o-Nitro-phenol-Natrium liefert mit Acetylchlorid in Äther Essigsäure-[o-nitro-phenyl]-ester (BÖTTCHER, *B.* **16**, 1934). Es gibt mit Benzoylchlorid in der Wärme (HÜBNER, *A.* **210**, 386) oder auf Zusatz von $ZnCl_2$ (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 74) Benzoesäure-[o-nitro-phenyl]-ester. Im Gegensatz zu m- und p-Nitro-phenol reagiert es nicht mit Diphenyloxalat (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3450). o-Nitro-phenol-Natrium reagiert nicht mit Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) in Xylol, selbst nicht nach längerem Erhitzen auf 180°, im Gegensatz zu m-Nitro-phenol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 662, 667). o-Nitro-phenol-Kalium in Wasser gibt mit Chlorameisensäureäthylester Kohlensäure-äthyl-[o-nitro-phenyl]-ester (Mc COY, *Am.* **21**, 121; vgl. BENDER, *B.* **19**, 2268). Durch Erhitzen von o-Nitro-phenol-Natrinm mit 1 Mol.-Gew. chloressigsaurem Natrium in konz. Lösung entsteht o-Nitro-phenoxy-essigsäure (THATE, *J. pr.* [2] **29**, 148; vgl. P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 283). Trocknes o-Nitro-phenol-Natrium liefert mit Chloressigsäureäthylester bei 180° glatt o-Nitro-phenoxyessigester (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 122). Es reagiert in entsprechender Weise bei 160° mit α-Brom-propionsäureester in 4 Stdn. fast quantitativ, dagegen unter gleichen Umständen sehr träge mit α-Brom-buttersäureester, besonders träge aber mit α-Brom-isobuttersäureester und α-Brom-isovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1592); durch 24-stdg. Erhitzen mit α-Brom-isovaleriansäureester auf 190—200° entsteht neben β.β-Dimethyl-acrylsäureester wenig α-[o-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäureester (BI., *B.* **33**, 1595). α-Brom-propionylbromid gibt mit o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol glatt α-Brom-propionsäure-[o-nitro-phenyl]-ester (BI., *B.* **39**, 3857). — Verhalten des o-Nitro-phenols gegen Äthylendiamin: JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 193. o-Nitro-phenol gibt beim Verschmelzen mit p-Phenylendiamin und Schwefel + Schwefelnatrium (im Verhältnis von Natriumtetrasulfid) schwarze Schwefelfarbstoffe (KALLE & Co., D. R. P. 150834; *C.* **1904** I, 1236). Läßt sich nur mit wenigen Diazoniumsalzen einigermaßen glatt kuppeln (TÄUBER, *B.* **26**, 1873). Reagiert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid viel langsamer als Phenol (ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 115), wobei 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) entsteht (NOELTING, *B.* **20**, 2997). Entsprechend verläuft die Kuppelung mit diazotiertem o- und p-Nitranilin (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **67**, 227, 230), o-, m-, p-Toluidin (HEW., LINDFIELD, *Soc.* **79**, 156, 157, 158). Läßt man o-Nitro-phenol, gelöst in Soda, mit der äquimolekularen Menge des zweifach diazotierten Benzidins stehen, so entsteht eine Verbindung, die durch Kochen mit Wasser in die Verbindung $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ (Syst. No. 2121) übergeht (TÄUBER, D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 797). o-Nitro-phenol liefert mit diazotierter Sulfanilsäure 3'-Nitro-4'-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2152) (GRIESS, *B.* **11**, 2195) neben anderen Produkten (R. MEYER, KREIS, *B.* **16**, 1331). Entsprechend entsteht mit diazotierter Metanilsäure 3'-Nitro-4'-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) (TÄUBER, D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 798; *B.* **26**, 1875).

o-Nitro-phenol fällt Eiweißlösungen nicht (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 96; *C.* **1684**, 539). Giftwirkung: GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 437; *Arch. f. Physiol. [du Bois-Reymond]* **1689** Spl., 273; BOKORNY, *Ch. Z.* **20**, 964; TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralbl.* **76**, 366 [1898]; WALKO, *A. Pth.* **46**, 191. Antiseptische Wirkung: CARNELLEY, FREW, *Soc.* **57**, 637. — Wird vom tierischen Organismus teils unverändert, teils an Schwefelsäure gebunden, durch den Harn ausgeschieden (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 252; HAMMERBACHER; WALKO; vgl. E. MEYER, *H.* **46**, 509). Ein Teil scheint an Glykuronsäure gekuppelt den Organismus zu verlassen (KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **30**, 485).

Verwendung. Findet als Zwischenprodukt in der Teerfarbenindustrie — z. B. für die Darstellung von Dianisidin — ausgedehnte Verwendung. Verwendung zur Darstellung lackbildender Azofarbstoffe: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 167468; *C.* **1906** I, 1128. Zur Verwendung für Farbstoffe vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 719.

Salze. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **40**, 330, 349. — Färbung der o-Nitro-phenol-Salze in Abhängigkeit vom basischen Bestandteil und vom Krystallwassergehalt

Frazer, *Am.* **30**, 309; vgl. Carnelley, Alexander, *Chem. N.* **57**, 217; *C.* **1888**, 916; Einfluß der Temp. auf die Farbe: C., A. — $NH_4C_6H_4O_3N$. Rote Modifikation: Aus o-Nitrophenol und Ammoniakgas in der Hitze (Merz, Ris, *B.* **19**, 1752; Korczyński, *B.* **42**, 170); scharlachrote Blätter; verliert schon an der Luft Ammoniak (Merz, R.); geht rasch in das orangefarbene Salz über (Kor.). Orangefarbene Modifikation: Aus o-Nitro-phenol und Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur (Kor.; vgl. Fritzsche, *J. pr.* [1] **73**, 304; *A.* **110**, 153); blättrige Krystalle (aus Äther). — $NH_4C_6H_4O_3N + NH_3$. Aus o-Nitrophenol und Ammoniakgas bei -20^0 (Kor.). Gelb. — Lithiumsalz. Orangefarbene Krystalle aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$; das wasserfreie Salz ist hellrot (Kor.). — $NaC_6H_4O_3N$. Scharlachrote dünne Blätter (aus 90%igem Alkohol) (Fri., *J. pr.* [1] **73**, 305; *A.* **110**, 153). Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natronlauge (A. W. Hofmann, *A.* **103**, 350; *Soc.* **10**, 206). Die Lösung von 1 g in 2500 ccm Wasser färbt sich beim Erwärmen intensiv (Hirsch, *B.* **36**, 1898; Hantzsch, *B.* **39**, 1093, 3072 Anm.). — $KC_6H_4O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus 90%igem Alkohol) (Fri., *J. pr.* [1] **73**, 304; *A.* **110**, 153), Platten oder Nadeln (aus Wasser) (Frazer, *Am.* **30**, 313). Wird bei 120—130° unter Verlust des Krystallwassers tiefrot (Fri.). — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Monoklin prismatisch (Barker, *Z. Kr.* **44**, 157; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 106). D^{20}: 1,682 (Post, Mehrtens, *B.* **8**, 1552), 1,657 (B.). Löst sich in 6,34 Tln. Wasser von 6° und in 4,76 Tln. Wasser von 15° (Post, Meh.). — $RbC_6H_4O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Platten (aus Wasser) (Fra., *Am.* **30**, 313). In wasserfreiem Zustand rot (Korczyński, *B.* **42**, 170). — $CsC_6H_4O_3N$. Scharlachrote Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (Fra., *Am.* **30**, 314). — $AgC_6H_4O_3N$. Tiefrote haarfeine Nadeln bezw. orangefarbene Prismen (Fritzsche, *J. pr.* [1] **73**, 312; *A.* **110**, 154). Monoklin prismatisch (Kokscharow, *J.* **1858**, 407; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 107). D^{20}: 2,661; löst sich in 907,11 Tln. Wasser von 6° und in 725,55 Tln. Wasser von 15° (Post, Meh.). Das getrocknete Salz ist bei 105° beständig, das feuchte zersetzt sich bei 50° (Ha., Gorke, *B.* **39**, 1080). — $Ca(C_6H_4O_3N)_2$ + aq. Krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen Nadeln mit $1 H_2O$, in Tafeln mit $4 H_2O$. Wird unter Verlust des Krystallwassers rot bei 130° (Fri., *J. pr.* [1] **73**, 307; *A.* **110**, 154). — $Sr(C_6H_4O_3N)_2 + 3 H_2O$. Orangefarbene Blätter (Fri.). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2$. Scharlachrote Tafeln (Fri.). Monoklin prismatisch (Kok.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 107). D^{20}: 2,3301; löst sich bei 6° in 108,45 Tln. und bei 15° in 70,40 Tln. Wasser (Post, Meh.). — $Cl_2AlC_6H_4O_3N$. Rote mikroskopische Krystalle. F: 160—165°. Unlöslich in CCl_4, Ligroin, schwer löslich in absol. Alkohol, CS_2. Mit Wasser entsteht o-Nitro-phenol (Perrier, *C. r.* **122**, 196; *Bl.* [3] **15**, 1182). — $HO \cdot PbC_6H_4O_3N$. D^{20}: 2,712; löst sich in 5097 Tln. Wasser von 6°, in 4061 Tln. Wasser von 15° (Post, Meh.). — $C_6H_5O_3N + CH_3 \cdot NH_2$. Grünstichig gelbe Krystalle. Löslich in Benzol und Aceton mit gelber, in hydroxylhaltigen Medien mit orangegelber Farbe (Kor.).

Methyl-[2-nitro-phenyl]-äther, o-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von o-Chlor-nitrobenzol mit verd. wäßr.-methylalkoholischem Kali (Brand, *J. pr.* [2] **87**, 155). Aus o-Dinitro-benzol und methylalkoholischem Kali bei 100° (Lobry de Bruyn, *R.* **2**, 237; **13**, 124). Entsteht neben p-Nitro-anisol beim Behandeln von Anisol mit konz. Salpetersäure in einer Kältemischung (Brunck, *Z.* **1867**, 205; *J.* **1867**, 619; vgl. Cahours, *A. ch.* [3] **27**, 441; *A.* **74**, 299). Aus Anisol und Benzoylnitrat in CCl_4 (Francis, *B.* **39**, 3801). Durch Behandlung von o-Nitro-phenol, gelöst durch wäßr. Alkohol, Ätznatron und Soda mit Methylchlorid unter Druck, schließlich bei 100° (Paul, *Z. Ang.* **9**, 588). Aus o-Nitro-phenol-Silber und Methyljodid (Brunck). Durch Kochen von o-Nitro-phenol mit Methyljodid, Methylalkohol und 1 Mol.-Gew. Ätzkali unter 200 mm Überdruck (Mühlhäuser, *A.* **207**, 237). Aus o-Nitro-phenol-Natrium mit methylschwefelsaurem Natrium und Methylalkohol bei 200° (Willgerodt, Ferko, *J. pr.* [2] **33**, 153). Aus o-Nitro-phenol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Kauffmann, *Ph. Ch.* **55**, 554). — *Darst.* Aus o-Nitrophenol-Natrium und Dimethylsulfat in Toluol bei 110—120° (Ullmann, *A.* **327**, 114). — o-Nitro-anisol ist in reinstem Zustande farblos; F: 9,4° (Hantzsch, *B.* **39**, 1097). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Brunck); Kp: 265° (Brunck; Brand); Kp_{734}: 276,5° (Mü.); Kp_{19}: 150,5—151° (O. Schmidt, *Ph. Ch.* **58**, 521). D_4^{20}: 1,2540 (O. Sch., *Ph. Ch.* **58**, 525); $D^{22,5}$: 1,2524 (Kauffmann); D^{26}: 1,249 (Brunck). Unlöslich in Wasser (Post, Mehrtens, *B.* **8**, 1554). n_α^{20}: 1,55506; n_D^{20}: 1,56204; n_β^{20}: 1,57773 (O. Sch.). Absorptionsspektrum: Baly, Edwards, Stewart, *Soc.* **89**, 518. Magnetooptisches Verhalten: Kauffmann.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht o-Anisidin (Brunck; Mühlhäuser), sowie als Nebenprodukt 5-Chlor-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) (Herold, *B.* **15**, 1685; Reverdin, Eckhard, *B.* **32**, 2624). Die Reduktion mit Na_2S_2 in Alkohol führt zu o-Anisidin (Syst. No. 1829) (Blanksma, *R.* **28**, 107). Durch Behandlung der methylalkoholischen Lösung mit Natriumamalgam erhielt Starke (*J. pr.* [2] **59**, 207) o-Azoanisol (Syst. No. 2112). Beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht nach Starke o-Azoxyanisol (Syst. No. 2212). Durch Reduktion mit siedender äthylalkoholischer Natronlauge erhielten Gattermann, Ritschke (*B.* **23**, 1744) o-Azoxyphenetol (Syst. No. 2212). Durch

Kochen von o-Nitro-anisol, gelöst in Methylalkohol, mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht o-Hydrazoanisol (Syst. No. 2078) (STARKE; vgl. PAUL, *Z. Ang.* 9, 589). Durch elektrolytische Reduktion in alkal. bezw. Natriumacetat enthaltender Lösung sind erhalten worden: o-Azoxyanisol (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* 5, 109; ELBS, *Z. El. Ch.* 7, 134, 145), o-Azoanisol und o-Hydrazoanisol (Anilinölfabrik WÜLFING, D. R. P. 100234; *C.* 1899 I, 720; ELBS; BRAND), daneben wenig o-Anisidin (ELBS, *Z. El. Ch.* 7, 146). Durch Elektroreduktion in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver entsteht o-Anisidin; in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Cu oder $SnCl_2$ entsteht jedoch 5-Chlor-2-amino-anisol (BRAND). — o-Nitro-anisol gibt mit Chlor bei Gegenwart von Ameisensäure, Essigsäure oder Chloressigsäure (OEHLER, D. R. P. 161664; *C.* 1905 II, 183), sowie mit Sulfurylchlorid (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 74, 94) 4-Chlor-2-nitro-anisol (Syst. No. 523). Mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen 4-Chlor-2-nitro-phenol und 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (GN., KN.). — o-Nitro-anisol gibt mit Chlorsulfonsäure 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) (GN., KN.). — Durch Nitrierung von o-Nitro-anisol bei 0° entsteht ein Gemisch aus 86,2% 2.4-Dinitro-anisol und 13,8% 2.6-Dinitro-anisol (HOLLEMAN, *R.* 22, 265). — Beim Erhitzen von o-Nitro-anisol mit viel wäßr. Ammoniak auf 200° entsteht o-Nitranilin (Syst. No. 1671) (SALKOWSKI, *A.* 174, 278). Aus o-Nitro-anisol und überschüssigem Äthylendiamin bei 180° entsteht N.N'-Bis-[o-nitro-phenyl]-äthylendiamin (Syst. No. 1671) (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 194). — Durch Erwärmen von o-Nitro-anisol und Acetylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 entstehen 3-Nitro-4-oxy-acetophenon und 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon (Syst. No. 748) (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3523).

[aci-o-Nitro-phenol]-methyläther $C_7H_7O_3N = \begin{matrix} CH:CH\cdot C:NO\cdot O\cdot CH_3 \\ CH:CH\cdot CO \end{matrix}$ s. Syst. No. 670.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-äther, o-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von o-Chlor-nitrobenzol mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (BRAND, *J. pr.* [2] 67, 161). Aus o-Dinitro-benzol und alkoh. Kali bei 100° (LOBRY DE BRUYN, *R.* 2, 237; 13, 124). Scheint neben p-Nitro-phenetol bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Phenetol zu entstehen (HALLOCK, *Am.* 1, 271). Entsteht als einziges Nitrierungsprodukt aus Phenetol und Benzoylnitrat in CCl_4 (FRANCIS, *B.* 39, 3801). Aus o-Nitro-phenol-Silber und Äthyljodid (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] 73, 313; *A.* 110, 155). Aus o-Nitro-phenol-Kalium, Äthylbromid und Alkohol bei 140—160° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 207). — Öl. Kp: 267° (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320; BRAND), 258° (GR.); Kp_{757}: 267—268° (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 343). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (FRI.). — Durch Reduktion von o-Nitro-phenetol in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam erhielten SCHMITT, MÖHLAU (*J. pr.* [2] 18, 200) o-Azophenetol (Syst. No. 2112) und o-Azoxyphenetol (Syst. No. 2212). HEPP (*B.* 10, 1653) reduzierte o-Nitro-phenetol in heißer wäßr.-alkoh. Kalilauge durch Eintragen von Zinkstaub zu o-Azophenetol. Die Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfer (G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1900], S. 155), sowie mit Zinn und Salzsäure (GROLL; FÖRSTER) führt zu o-Phenetidin (Syst. No. 1829). Dieses wurde von SCHM., MÖ. auch beim Kochen von o-Nitro-phenetol mit äthylalkoholischem Kali erhalten. Durch Kochen mit methylalkoholischem Natron (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* 23. 1744) oder Natriummethylat (BRAND, *J. pr.* [2] 67, 150) läßt sich o-Azoxyanisol gewinnen. Durch elektrolytische Reduktion in alkal. bezw. Natriumacetat enthaltender Lösung sind erhalten worden: o-Azophenetol und o-Hydrazophenetol (Syst. No. 2078) (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* 5, 109; ELBS, *Z. El. Ch.* 7, 146; BRAND); daneben wenig Phenetidin (ELBS). Durch Elektroreduktion der schwefelsauren Lösung in Gegenwart von Kupfer entsteht o-Phenetidin (BRAND). o-Nitro-phenetol wird durch siedende Kalilauge sehr langsam zersetzt (FRI.). Durch Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 und Zersetzung des Produktes mit Salzsäure erhält man o-Nitro-phenol (BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* 3, 52). o-Nitro-phenetol, gelöst in konz. Schwefelsäure, gibt mit wäßr. Formaldehyd ein Dinitrodiäthoxydiphenylmethan vom Schmelzpunkt 210—215° (Syst. No. 563) (Höchster Farbw., D. R. P. 72490; *Frdl.* 3, 77). Kondensation von o-Nitro-phenetol mit Acetylchlorid durch $AlCl_3$: STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3525.

[β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Man erhitzt die alkoh. Lösung von 10 Tln. o-Nitro-phenol-Natrium und 12 Tln. Äthylenbromid 10—12 Tage auf dem Wasserbade unter Rückfluß (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 246). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol und Äther). F: 43,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Isobutyl-[2-nitro-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Kalium und überschüssigem Isobutylbromid bei 180° (RIESS, *B.* 3, 780). — Gelbes Öl. Siedet fast unzersetzt bei 275—280°. D^{20}: 1,1361.

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-äther, 2-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. o-Chlor-nitrobenzol mit 2 Tln. Phenolkalium und 2 Tln.

Phenol auf 150° (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1447). Durch 4-stdg. Kochen der Lösung von 2 g Kalium in 20 g Phenol mit 10 g o-Brom-nitrobenzol (ULLMANN, *B.* **29**, 1880). — Hellgelbes Öl. Erstarrt nicht bei —20°; Kp_{45}: gegen 205° (H., T.); Kp_{60}: 235° (U.). D^{15}: 1,258; leicht löslich in absol. Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem 98%igem Alkohol (H., T.). — Durch Erhitzen mit Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht eine Hydrazoverbindung, die durch $FeCl_3$ in 2.2'-Diphenoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) übergeht (H., T.). Wird durch warme, alkoh.-salzsaure Zinnchlorürlösung zu o-Amino-diphenyläther (Syst. No. 1829) reduziert (U.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht 2.2'-Diphenoxy-azoxybenzol (Syst. No. 2212) (H., SCHMIDT, *B.* **34**, 3769).

Bis-[2-nitro-phenyl]-äther, 2.2'-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Chlor-nitrobenzol und o-Nitro-phenol-Kalium bei 240° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084; vgl. **30**, 738 Anm. 2). Durch Erhitzen von o-Dinitro-benzol mit trocknem Kaliumcyanid auf 160—210° (LOBRY DE BRUYN, VAN GEUNS, *R.* **23**, 26). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (L. DE B.), 114,5° (H., B.). Löslich in ca. 150 Tln. Alkohol von 20° und in 3,8 Tln. siedendem Alkohol (H., B.).

[β-Phenoxy-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther, Äthylenglykol-phenyl-[2-nitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-phenyläther und o-Nitro-phenol-Kalium oder aus [β-Brom-äthyl]-[o-nitro-phenyl]-äther und Phenolkalium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**. 245). — Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 86°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Äthylenglykol-bis-[2-nitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Äthylenbromid bei 140° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **21**, 127). — Gelblichweiße Prismen. F: 163°; fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol (E. WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 201).

2-Nitro-phenoxyaceton, Acetonyl-[2-nitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man übergießt vollkommen trocknes o-Nitro-phenol-Kalium mit so viel Aceton, daß ein gleichmäßig dünner Brei entsteht, gießt das 2½-fache der theoretischen Menge Chloraceton hinzu und erhitzt zunächst auf 90°, dann auf 115—120° (STOERMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1634; Höchster Farbw., D. R. P. 97242; *C.* **1898** II, 525). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 69°; leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol; nicht flüchtig mit Wasserdampf (ST., B.). — Gibt in alkoh. Lösung mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure in der Kälte das 3-Methyl-benzoparoxazin $C_6H_4 \langle {O \cdot CH_2 \atop N:C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4195) (ST., B.). Bei gelindem Erwärmen der alkoh. Lösung mit Zinn und rauchender Salzsäure entstehen 3-Methyl-phenmorpholin (ST., B.) und 7-Chlor-3-methyl-phenmorpholin ${CCl:CH \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \atop CH:CH \cdot C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4194) (ST., FRANKE, *B.* **31**, 1753, 756). — Disulfitverbindung. Schüppchen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (ST., B.).

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln. F: 102°; leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser (ST., B., *B.* **30**, 1635).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallinisches Pulver. F: 178° (ST., B., *B.* **30**, 1635).

Orthoameisensäure-tris-[2-nitro-phenyl]-ester, Tris-[2-nitro-phenyl]-orthoformiat $C_{19}H_{13}O_9N_3 = CH(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. o-Nitro-phenol-Kalium, 2 Mol.-Gew. Chloroform und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **26**, 445). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in heißem Benzol. Nicht destillierbar.

Essigsäure-[2-nitro-phenyl]-ester, [2-Nitro-phenyl]-acetat $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Acetylchlorid in Äther (BÖTTCHER, *B.* **16**, 1934). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). Ist in reinem Zustande farblos (HANTZSCH, *B.* **39**, 1098). F: 40—41°; Kp: 253° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (B.).

Orthoessigsäure-tris-[2-nitro-phenyl]-ester, Tris-[2-nitro-phenyl]-orthoacetat $C_{20}H_{15}O_9N_3 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. *B.* Bei 6—8-tägigem Erwärmen von o-Nitro-phenol-Natrium in verd. Alkohol mit Methylchloroform (HEIBER, *B.* **24**, 3680). — Krystalle (aus Benzol). F: 167—168°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol.

α-Brom-propionsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3857). — Weiße Nadeln (aus warmem Ligroin). F: 48°. Kp_{12}: 188° (korr.). Färbt sich beim Erhitzen an der Luft braun und zersetzt sich bei 220°. — Gibt mit Phenolnatrium in Benzol α-Brom-propionsäure-phenylester.

α-Brom-buttersäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3857). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 187° (korr.).

Isobuttersäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-phenol-Natrium mit Isobutyrylchlorid in Benzol (B., *B.* **33**, 1596). — Gelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl. Kp_9: 163—164°.

α-Brom-isobuttersäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3857). — Öl. Kp_{12}: 183—184°.

α-Brom-isovaleriansäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{11}H_{12}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3857). — Öl. Kp_{12}: 190°.

Laurinsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{18}H_{27}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und Laurylchlorid in Pyridin (Auwers, Bergs, Winternitz, *A.* **332**, 205). — Krystalle (aus Alkohol). F: 35—36°. Leicht löslich.

Palmitinsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{22}H_{35}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und Palmitinsäurechlorid (Au., B., W., *A.* **332**, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51—52°. Leicht löslich.

Stearinsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{24}H_{39}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 60—61°; leicht löslich (Au., B., W., *A.* **332**, 206).

Bernsteinsäure-bis-[2-nitro-phenyl]-ester, Bis-[2-nitro-phenyl]-succinat $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Succinylchlorid und o-Nitro-phenol bei 190—200° (Bischoff, von Hedenström, *B.* **35**, 4082). — Farblose Säulen (aus Xylol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, leicht in Eisessig, Aceton, Toluol, Chloroform.

Kohlensäure-methylester-[2-nitro-phenyl]-ester, Methyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (Upson, *Am.* **32**, 15). — Gelbes Öl.

Kohlensäure-äthylester-[2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von wäßr. o-Nitro-phenol-Kalium mit Chlorameisensäureäthylester (Mc Coy, *Am.* **21**, 121; vgl. Bender, *B.* **19**, 2268). — Gelbes Öl. Siedet unter starker Zersetzung bei 275—285° (B.); Kp_{21}: 176—178° (Mc Coy). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zunächst Kohlensäure-äthylester-[2-amino-phenyl]-ester (Syst. No. 1830), der leicht in N-[2-Oxy-phenyl]-urethan (Syst. No. 1834) übergeht (Ransom, *B.* **31**, 1055; *Am.* **23**, 5, 43).

2-Nitro-phenoxyessigsäure, 2-Nitro-phenyläther-glykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem 4-Nitro-Derivat aus Phenylätherglykolsäure (S. 161) und durch ein Kältegemisch gekühlter rauchender Salpetersäure (Pratesi, *G.* **21** II, 403). Durch Erhitzen von o-Nitro-phenol-Natrium mit 1 Mol.-Gew. chloressigsaurem Natrium in konz. wäßr. Lösung auf 100° (Thate, *J. pr.* [2] **29**, 148; Wheeler, Barnes, *Am.* **20**, 560; vgl. Fritzsche, *J. pr.* [2] **20**, 283). Durch Erwärmen von 2-Nitro-phenoxyessigsäure-äthylester mit konz. Alkali oder 70%iger Schwefelsäure (Kym, *J. pr.* [2] **55**, 123). — Doppeltbrechende Pyramiden (aus Wasser), zu spießigen Aggregaten vereinigt (Th.). F: 156,5° (Fr.; Th.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Fr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° $1,58\times 10^{-3}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 185). — Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge nicht verändert (Fr.). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entstehen nacheinander o-Azoxyphenoxyessigsäure (Syst. No. 2212), o-Azophenoxyessigsäure (Syst. No. 2112), o-Hydrazophenoxyessigsäure (Syst. No. 2078) und o-Amino-phenoxyessigsäure (Syst. No. 1830) (Th., *J. pr.* [2] **29**, 153, 161, 172, 175). Das Lactam dieser Säure (Phenmorpholon, Syst. No. 4278) entsteht bei der Reduktion mit Eisenfeile und verd. Essigsäure (Th., *J. pr.* [2] **29**, 178; Wh., Ba.), ferner, neben x-Chlor-phenmorpholon (Syst. No. 4278), beim Erhitzen mit $SnCl_2$ und Salzsäure (Th., *J. pr.* [2] **25**, 265; **29**, 179, 182). — $NaC_8H_6O_5N + H_2O$. Farblose (Hantzsch, Picton, *B.* **42**, 2128) Schuppen. Leicht löslich in Wasser; wird bei 100° wasserfrei (Fr., *J. pr.* [2] **20**, 286). — $Cu(C_8H_6O_5N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Smaragdgrüne Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Wird bei 150° wasserfrei (Fr.). — $Ba(C_8H_6O_5N)_2 + H_2O$. Farblose (Ha., P.) Nadeln oder Prismen. Nicht schwer in Wasser löslich; wird bei 150° wasserfrei (Fr.).

2-Nitro-phenoxyessigsäure-methylester $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 58° (Duparc, *B.* **20**, 1944 Anm.).

2-Nitro-phenoxyessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (Duparc, *B.* **20**, 1944). In

quantitativer Ausbeute aus trocknem o-Nitro-phenol-Natrium und Chloressigester bei 180° (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 122). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46—47° (K.), 49° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (D.).

α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure, 2-Nitro-phenyläthermilchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der 4-Verbindung durch Nitrieren von α-Phenoxy-propionsäure mit rauchender Salpetersäure im Kältegemisch (BISCHOFF, *B.* **33**, 930). Aus dem Ester (s. u.) durch konz. Kalilauge (BI., *B.* **33**, 1593). — Schwach gelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 157—159°; schwer löslich in Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (BI., *B.* **33**, 1593).

α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Wasser. — Durch Salzsäure und Zinkstaub entsteht Methyl-phenmorpholon $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ O—CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4278).

α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure-chlorid $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure und PCl_5 in siedendem Benzol (BI., *B.* **39**, 3858). — Nicht destillierbares Öl.

α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure-chlorid und o-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (BI., *B.* **39**, 3858). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, löslich in Ligroin und Alkohol.

α-[2-Nitro-phenoxy]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (BI., *B.* **33**, 1594). — Gelbliche Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 99—101°. Leicht löslich in organischen Mitteln und heißem Wasser.

α-[2-Nitro-phenoxy]-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 160° (BI., *B.* **33**, 1594). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht neben einem chlorfreien Produkt (F: 86—96°) hauptsächlich Chlor-äthyl-phenmorpholon $C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ O—CH\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4278).

α-[2-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus α-Phenoxy-isobuttersäure durch Nitrierung mit roter rauchender Salpetersäure (BI., *B.* **33**, 935). — Hellgelbe Nadelaggregate (aus Benzol durch Ligroin). F: 85—87°.

α-[2-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester bei 190—200° (BI., *B.* **33**, 1595). — Dickes Öl. Kp_8: 198—208°. — Bei der Verseifung entsteht eine ölige Säure, aus der in geringer Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 83—85° isoliert wurden.

2-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Brommalonsäuredimethylester in siedendem Xylol (BI., *B.* **40**, 3139). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 123°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, sonst leicht löslich.

2-Nitro-phenoxymalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Brommalonsäurediäthylester in siedendem Xylol (BI., *B.* **40**, 3140). — Nadeln (aus Benzol). F: 116—118°.

[2-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-dimethylester, α-[2-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobernsteinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 631) in siedendem Xylol (BI., *B.* **40**, 3140). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 75—76°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Ameisensäure, Aceton, weniger in Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig.

[2-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-diäthylester, α-[2-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobernsteinsäure-diäthylester in siedendem Xylol (BI., *B.* **40**, 3141). — Gelbbraune Tafeln (aus Methylalkohol). F: 118—119°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Ligroin, leicht in Benzol und Chloroform.

Bis-[2-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_{10}N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot O)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Dibrommalonsäuredimethylester in sie-

dendem Xylol in Gegenwart von Kupfer (Bi., *B.* **40**, 3156). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 131°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, sonst leicht löslich.

Bis-[2-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Natrium und Dibrommalonsäurediäthylester in siedendem Xylol (Bi., *B.* **40**, 3156). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 119°.

[β-Amino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther, β-[2-Nitro-phenoxy]-äthylamin $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Bis-{β-[2-nitro-phenyl]-äthyl}-amin (s. u.) beim Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100—120°; man verdampft den Alkohol, behandelt den Rückstand erst mit heißem Wasser, dann mit konz. Salzsäure, wobei das Hydrochlorid des sek. Amins zurückbleibt, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisiert den Niederschlag erst aus Äther, dann aus siedendem Benzol um (Weddige, *J. pr.* [2] **24**, 247). — Zinnoberrote Blättchen (aus Wasser) oder Tafeln (aus Äther und Benzol). F: 72—73°. Schwer löslich selbst in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und in siedendem Benzol. — Die Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Bis-{β-[2-nitro-phenoxy]-äthyl}-amin $C_{16}H_{17}O_6N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Siehe oben bei [β-Amino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther; das Hydrochlorid wird durch Natronlauge zerlegt (Weddige, *J. pr.* [2] **24**, 249). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{17}O_6N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 191—192°.

Schwefelsäure-äthylester-[2-nitro-phenyl]-ester $C_8H_9O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäureäthylester (Bd. I, S. 327), o-Nitro-phenol und Alkali (Bayer & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1112). — Öl. Kp: 268°.

Phosphorsäure-tris-[2-nitro-phenyl]-ester, Tris-[2-nitro-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{12}O_{10}N_3P = OP(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Nitro-phenol und PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Engelhardt, Latschinow, Ж. **2**, 116; *Z.* **1870**, 230). — Dünne Nadeln (aus Xylol). F: 126°. Unlöslich in Wasser, Soda, Äther und kaltem Alkohol.

3-Nitro-phenol, m-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. S. 110.

B. Durch längeres Kochen von 4-Jod-3-nitro-phenol mit alkoh. Kali (Hähle, *J. pr.* [2] **43**, 74). Durch Kochen von diazotiertem m-Nitranilin mit Wasser oder verd. Schwefelsäure (Fittig, *B.* **7**, 179; Bantlin, *B* **11**, 2100; Weselsky, Benedikt, *A.* **196**, 346; Henriques, *A.* **215**, 323). Bei der Oxydation von m-Amino-phenol mit Sulfomonopersäure, neben anderen Produkten (Bamberger, Czerkis, *J. pr.* [2] **68**, 477). Durch Erhitzen von 6-Nitro-2-methoxybenzonitril (Syst. No. 1066) mit höchst konz. Salzsäure auf 160—170° (Lobry de Bruyn, *R.* **2**, 214).

Darst. Man löst in der Wärme 150 g m-Nitranilin in 250 ccm konz. Schwefelsäure und 1250 ccm Wasser, läßt erkalten, fügt Eis hinzu und läßt unter Umrühren langsam eine konz. Lösung von 75 g Natriumnitrit hinzufließen. Man verteilt nun diese Diazolösung auf 10 Kolben, die je 2 Liter Wasser und 125 ccm konz. Schwefelsäure enthalten, kocht 1 Stde., filtriert nach völliger Abkühlung die geringe Menge Harz ab, extrahiert das m-Nitro-phenol mit Äther, trocknet und destilliert, zuletzt im Vakuum. Ausbeute: 85% des angewandten Nitranilins (Holleman, Wilhelmy, *R.* **21**, 435.

Ein reines [aus Salzsäure umkrystallisiertes (Henriques)] Präparat ist fast farblos (Hantzsch, *B.* **39**, 1099). m-Nitro-phenol krystallisiert aus Äther in dicken Krystallen, federartig aus CS_2 (Ban.). Monoklin prismatisch (Barker, *Z. Kr.* **44**, 158; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 104). F: 96° (Ban.; Neumann, *B.* **19**, 2979), 97° (Ho., Wil.). Kp_{70}: 194°; zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (Bantlin). D^{20}: 1,485 (Barker). — Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem und in verd. Säuren (Bantlin); leicht löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Petroläther (Lobry de Bruyn, *R.* **2**, 216). Löslichkeit in Benzol und in Wasser: Bogojawlenski, Bogoljubow, Winogradow, *C.* **1907** I, 1738; in flüssigem Kohlendioxyd: Büchner, *Ph. Ch.* **54**, 685. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 603; Au., Orton, *Ph. Ch.* **21**, 348. Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol, p-Chlor-brombenzol, p-Dichlor-benzol: Au., *Ph. Ch.* **30**, 329, 331, 333; in Nitrobenzol: Garelli, Calzolari, *R. A. L.* [5] **8** II, 61; *G.* **29** II, 363. — Absorptionsspektrum in Alkohol: Baly, Edwards, Stewart, *Soc.* **89**, 520. Die Lösung in Pyridin erscheint farblos (Unterschied vom o- und p-Nitro-phenol) und wird erst durch Wasser gelb (Hantzsch, Caldwell, *Ph. Ch.* **61**, 230). Die alkoh. Lösung zeigt bei sehr tiefer Temp. (flüssige Luft) erst in äußerster Verdünnung eine ganz vorübergehende, schwach gelbliche Phosphorescenz (Dzierzbicki, Kowalski, *C.* **1909** II, 959, 1618). m-Nitro-phenol ist triboluminescent (Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 55). — Oberflächenspannung: Hewitt, Winmill, *Soc.*

91, 441. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,0 \times 10^{-8}$ (HOLLEMAN, HERWIG, *R.* **21**, 444). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 737. Leitfähigkeit in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natron: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 479; *Bl.* [3] **2**, 718. m-Nitro-phenol bindet 1 Mol. Ammoniak (KOROZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Gibt äquimolekulare Additionsverbindungen mit Anilin und mit Harnstoff (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 135, 141). Läßt sich aus der wäßr. Lösung seines Natriumsalzes durch einen Strom von CO_2 fast völlig in Freiheit setzen (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 692), und zwar langsamer als Phenol, aber schneller als o- und p-Nitro-phenol (RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **26**, 1239). Entsprechend erfolgt die Zersetzung von $BaCO_3$ durch m-Nitro-phenol in wäßr. Lösung langsamer als durch die Isomeren (POST, MEHRTENS, *B.* **6**, 1551). Kryoskopischer Nachweis der Hydrolyse des Natriumsalzes in wäßr. Lösung: GOLDSCHMIDT, GIRARD, *B.* **29**, 1233.

Bei der Oxydation von m-Nitro-phenol in wäßr. Lösung mittels schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung durch Erwärmen auf 80—85° entstehen 3-Nitro-brenzcatechin, 4-Nitro-brenzcatechin und eine superoxydartige Verbindung (Bernsteinsäuresuperoxyd ?) (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 480). m-Nitro-phenol wird von Zinn und Salzsäure zu m-Amino-phenol (Syst. No. 1840) reduziert (BANTLIN, *B.* **11**, 2101), ebenso durch Stannochlorid in Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 7); Kinetik der Reduktion mit $SnCl_2$: GOLDSCH., SU., *Ph. Ch.* **56**, 8, 40; vgl. auch *Ph. Ch.* **56**, 452. Die Reduktion durch alkal. Zinnoxydullösung führt zu Azo- und Azoxyverbindung (GO., ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 400); Kinetik dieser Reaktion: GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 413, 426. m-Nitro-phenol gibt bei elektrolytischer Reduktion in Natriumacetat enthaltender Lösung m-Azophenol (Syst. No. 2112), in schwefelsaurer Lösung 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1926) (KLAPPERT, *Z. El. Ch.* **8**, 791). Gepulvertes m-Nitro-phenol reagiert mit 1 Mol.-Gew. Chlor unter Bildung von 2-Chlor-3-nitro-phenol (SCHLIEPER, *B.* **26**, 2466). Durch 1-tägige Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf gepulvertes m-Nitro-phenol bei gewöhnlicher Temp. entsteht 2-Brom-3-nitro-phenol (S. 244) (SCHL., *B.* **25**, 552), in der Wärme entsteht außerdem ein x.x-Dibrom-3-nitro-phenol (LINDNER, *B.* **16**, 612). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Brom und Wasser auf 100° bildet sich 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol (LINDNER). Durch abwechselnde Behandlung von m-Nitro-phenol in Eisessig mit Jod und mit HgO in berechneten Mengen entsteht 2-Jod-3-nitro-phenol (SCHL., *B.* **26**, 2467). m-Nitro-phenol läßt sich mit verd. Salpetersäure (D: 1,2—1,25) zu etwa gleichen Teilen 2.3-, 2.5- und 3.4-Dinitro-phenol nitrieren (BANTLIN, *B.* **11**, 2102; HENRIQUES, *A.* **215**, 324). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure erst unter Kühlung, dann bei 50° 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (BLANKSMA, *R.* **21**, 256), bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-resorcin (Syst. No. 554) (BANTLIN, *B.* **11**, 2101). Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine 3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1551) (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 526). Beim Eintragen von m-Nitro-phenol in heiße konz. Kalilauge entwickelt sich viel Ammoniak (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* **196**, 347). Beim Schmelzen von m-Nitro-phenol mit Ätzkali und etwas Wasser entsteht m-Azophenol (Syst. No. 2112) (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3503). — Beim Kochen von m-Nitro-phenol-Kalium in Alkohol mit Methyljodid (BANTLIN, *B.* **11**, 2100) oder beim Schütteln von m-Nitro-phenol mit Natronlauge und Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 15) entsteht m-Nitro-anisol. m-Nitro-phenol, gelöst in konz. Schwefelsäure, gibt mit wäßr. Formaldehyd 2.2'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Syst. No. 563) (Höchster Farbw., D. R. P. 73951; *Frdl.* **3**, 78). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid Benzoesäure-[3-nitro-phenyl]-ester (NEUMANN, *B.* **19**, 2979). Beim Erhitzen von m-Nitro-phenol mit Oxalsäurediphenylester auf 230—265° entsteht Oxalsäure-bis-[3-nitro-phenyl]-ester (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3451). m-Nitro-phenol-Natrium liefert mit Camphersäureanhydrid in Xylol bei Wasserbadtemperatur den Camphersäure-[3-nitro-phenyl]-ester (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 667; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). Es setzt sich bei 160° mit α-Brom-propionsäure-äthylester fast völlig um unter Bildung von α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäureester; fast ebenso leicht mit α-Brom-buttersäureester, α-Brom-isobuttersäureester und α-Brom-isovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1597). m-Nitro-phenol gibt mit Benzolsulfonsäurechlorid in schwach alkal. Lösung Benzolsulfonsäure-[3-nitro-phenyl]-ester (Syst. No. 1520) (GEORGESCO, *Bulet.* **6**, 673; *C.* **1900** I, 543). Die Kuppelung des m-Nitro-phenols mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung vollzieht sich viel langsamer als beim Phenol (ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 115).

m-Nitro-phenol fällt Eiweißlösungen (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 96; *C.* **1884**, 539). Giftwirkung: GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 437; *Arch. f. Physiol. [du Bois-Reymond]* **1889** Spl., 273. Antiseptische Wirkung: CARNELLEY, FREW, *Soc.* 57, 637. — Wird auf dem Wege durch den tierischen Organismus in Schwefelsäureester übergeführt (HAMMERBACHER). Geht im Organismus des Kaninchens zum Teil in m-Amino-phenol über (E. MEYER, *H.* **46**, 509).

Salze. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **40**, 330, 348. — Über den Unterschied in der Farbintensität von freiem m-Nitro-phenol und seinen Salzen vgl. KAUFFMANN, BEISS-

WENGER, *B.* **36**, 568. Über die Färbung der Salze in Abhängigkeit vom basischen Bestandteil und vom Krystallwassergehalt vgl. FRAZER, *Am.* **30**, 309. — $NaC_6H_4O_3N + H_2O$. Orangerote Nadeln (FRAZER, *Am.* **30**, 321). — $NaC_6H_4O_3N + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Orangefarbene dünne Nadeln. Wird wasserfrei bei 100° (ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 479; *Bl.* [3] **2**, 718). — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Hellrote Nadeln (FR.). — $KC_6H_4O_3N + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. D^{20}: 1,691. Löst sich in 8,29 Tln. Wasser von 6° und in 6,15 Tln. Wasser von 15°. Wird bei 130° wasserfrei (POST, MEHRTENS, *B.* **6**, 1552). — $RbC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N$. Braunrote Nadeln (FR.). — $RbC_6H_4O_3N$. Gelbe Nadeln (FR.). — $CsC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N$. Blutrote Krystalle (FR.). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. D^{20}: 2,343. Löst sich in 57,57 Tln. Wasser von 6° und in 46,62 Tln. von 15°. Wird wasserfrei bei 140° (P., M.). — $HO \cdot PbC_6H_4O_3N$. Orangerote Flocken. D^{20}: 2,694. Löst sich in 9975,5 Tln. Wasser von 6° und in 7406,2 Tln. von 15° (P., M.). — m-Nitrophenol-Harnstoff $C_6H_5O_3N + CO(NH_2)_2$. F: 80,5° (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 139).

Methyl-[3-nitro-phenyl]-äther, m-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-phenol-Kalium in Alkohol mit Methyljodid (BANTLIN, *B.* **11**, 2100). Beim Schütteln von m-Nitro-phenol mit Natronlauge und Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 15). Aus 3-Nitro-4-amino-anisol (Syst. No. 1852) (REVERDIN, *B.* **29**, 2595; *J.* **1896**, 1156; *Bl.* [3] **17**, 115) oder aus 5-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 98637; *C.* **1898** II, 951) durch Eliminierung der NH_2-Gruppe. In geringer Menge beim Kochen von m-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193) mit absol. Methylalkohol (WEIDA, *Am.* **19**, 549). — Platte Nadeln (aus Alkohol), dünne Tafeln (aus Ligroin + Benzol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 562). F: 38° (BAN.; J.). Kp: 258° (korr.) (BAN.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BAN.). D^{18}: 1,373 (J.). Unlöslich in Wasser (BAN.). Wird von Zinn und Salzsäure (PFAFF, *B.* **16**, 614), sowie von Na_2S_2 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **28**, 107) zu m-Anisidin (Syst. No. 1840) reduziert. Durch Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat erhielt ROTARSKI (*B.* **41**, 865) m-Azoxyanisol (Syst. No. 2212) und m-Azoanisol (Syst. No. 2112). m-Nitro-anisol gibt mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0° ein Gemisch aus 40,6% 2.5-, 8,2% 3.4- und 51,2% 2.3-Dinitro-anisol (HOLLEMAN, *R.* **22**, 271). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 200° kleine Mengen von m-Nitrophenol, aber kein Nitranilin (SALKOWSKI, *B.* **12**, 156).

Äthyl-[3-nitro-phenyl]-äther, m-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Kalium durch Kochen mit Äthyljodid und Alkohol (BANTLIN, *B.* **11**, 2101) oder durch Erhitzen mit Äthylbromid unter Druck (PH. WAGNER, *J. pr.* [2] **32**, 71). Aus 3-Nitro-4-amino-phenetol (Syst. No. 1852) durch Eliminierung der NH_2-Gruppe (REVERDIN, *B.* **29**, 2597; *J.* **1896**, 1157; *Bl.* [3] 17, 118). — Hellgelbe Krystallmasse. F: 34° (BA.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 264°; Kp_{70}: 169° (BA.); Kp: 284°; Kp_{100}: 190° (W.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu m-Phenetidin (Syst. No. 1840) reduziert (W.). Durch Behandlung der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam erhielt BUCHSTAB (*J. pr.* [2] **29**, 299) m-Azophenetol (Syst. No. 2112).

[β-Brom-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Man erhitzt 40 g m-Nitro-phenol-Natrium und 48 g Äthylenbromid 4—5 Stdn. in alkoh. Lösung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 255). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 39°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Phenyl-[3-nitro-phenyl]-äther, 3-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit Alkali und m-Brom-nitrobenzol in Gegenwart von etwas Kupfer auf 150—180° (ULLMANN, SPONAGEL, *B.* **38**, 2212; *A.* **350**, 103). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 202—204°; Kp_{758}: 337° (Zers.). D^{15}: 1,2451.

Äthylenglykol-bis-[3-nitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und Äthylenbromid bei 140° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 200). — Gelblichweiße Prismen. F: 139°. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

α-Brom-propionsäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und m-Nitro-phenol-Natrium in Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3858). — Öl. Kp_{120}: 245°. Zersetzt sich etwas bei der Destillation. — Zieht an der Luft Wasser an unter Bildung von m-Nitro-phenol und α-Brom-propionsäure.

α-Brom-buttersäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und m-Nitro-phenol-Natrium in Benzol (B., *B.* **39**, 3859). — Gelblichbraunes Öl. Kp_{100}: 247°. Sehr zersetzlich; raucht an der Luft.

α-Brom-isobuttersäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und m-Nitro-phenol-Natrium in Benzol (B., *B.* **39**, 3859). — Gelbliche Nadeln. F: 90—91°.

α-Brom-isovaleriansäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{11}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-valeriansäure-bromid und m-Nitro-phenol-Natrium in Benzol (B., *B.* **39**, 3860). — Hellgelbes zersetzliches Öl. Kp_{98}: 248°.

Oxalsäure-bis-[3-nitro-phenyl]-ester, Bis-[3-nitro-phenyl]-oxalat $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäurediphenylester mit m-Nitro-phenol (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3451). — Blättchen (aus Xylol). F: 213°. Unlöslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

Bernsteinsäure-bis-[3-nitro-phenyl]-ester, Bis-[3-nitro-phenyl]-succinat $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Durch Erhitzen von m-Nitro-phenol mit Succinylchlorid auf 70—95° (B., v. H., *B.* **35**, 4082). — Säulen (aus Xylol). F: 153°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig, Xylol, $CHCl_3$, Aceton.

3-Nitro-phenoxyessigsäure, 3-Nitro-phenylätherglykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-phenoxymalonsäure-diäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **40**, 3143). — Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°.

α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure, 3-Nitro-phenyläthermilchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1598). — Gelbe Nädelchen. F: 107—110°. Löslich in Wasser und Ligroin. Zersetzt sich allmählich an der Luft.

α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben m-Nitro-phenol beim Eindampfen der Lösung von α-[m-Nitro-phenoxy]-propionsäure-[m-nitro-phenyl]-ester in Methylalkohol (B., *B.* **39**, 3859). — Kp_{20}: 173—175°.

α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1598). — Stechend riechendes Öl. Kp_7: 187°; Kp_{763}: 295—296° (geringe Zers.).

α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-[3-nitro-phenyl]-ester und 1 Mol.-Gew. m-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3859). Aus α-Brom-propionsäure-bromid und 2 Mol.-Gew. m-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol (B.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 109—110°. Schwer löslich in Methylalkohol und Alkohol; unlöslich in Ligroin und Wasser. — Zersetzt sich beim Eindampfen seiner methylalkoholischen Lösung in m-Nitro-phenol und α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure-methylester.

α-[3-Nitro-phenoxy]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1598). — Gelbliche Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 94,5—95,5°. Zersetzt sich an der Luft.

α-[3-Nitro-phenoxy]-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1598). — Öl. Kp_5: 184,5° (partielle Zers.).

α-[3-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1599). — Gelbe prismatische Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 97,7—98°. Zersetzt sich an der Luft.

α-[3-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobuttersäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1598). — Öl. Kp_5: 175,8°.

α-[3-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1599). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 82°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

α-[3-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1599). — Öl. $Kp_{7,5}$: 187°.

3-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und Brommalonsäuredimethylester in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **40**, 3142). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 100°.

3-Nitro-phenoxymalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und Brommalonsäurediäthylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3142). — Blättchen. F: 78°. Leicht löslich in Benzol.

[3-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-dimethylester, α-[3-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobernsteinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 631) in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3143). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 94°.

[3-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-diäthylester, α-[3-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Kalium und α-Brom-isobernsteinsäure-diäthylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3143). — Zähes Öl. Kp_{16}: 210—212°.

[3-Nitro-phenoxy]-äthyl-malonsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Kalium und Äthylbrommalonsäuredimethylester (Bd. II, S. 646) in siedendem Toluol (B., *B.* **40**, 3144). — Gelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 95—96°; Kp_{49}: 234—236° (geringe Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol.

[3-Nitro-phenoxy]-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{19}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Kalium und Äthylbrommalonsäurediäthylester in siedendem Toluol (B., *B.* **40**, 3144). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{25}: 218°.

Bis-[3-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_{10}N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot O)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und Dibrommalonsäuredimethylester in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **40**, 3157). — Gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 100°. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Bis-[3-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_{10}N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot O)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenol-Natrium und Dibrommalonsäurediäthylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3157). — Gelbliche Prismen. F: 72°. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

4-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution des festen und in Wasser gelösten p-Nitro-phenols vgl. S. 110, ferner THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage (AHRENSsche Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. XVI [1911], S. 405).

B. Aus Nitromalondialdehyd (Bd. I, S. 766) und Aceton in alkal. Lösung (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 109; *B.* **28**, 2598). — In geringer Menge durch mehrtägiges Erhitzen von p-Chlor-nitrobenzol (Bd. V, S. 243) mit Sodalösung und Ätznatron auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 118; *Z.* **1870**, 231). Durch Erhitzen von p-Brom-nitrobenzol mit Kalilauge im Druckrohr (v. RICHTER, *B.* **4**, 460). Durch mehrstündiges Kochen von p-Dinitro-benzol mit 5%iger Natronlauge, neben wenig 4.4′-Dinitro-azobenzol und 4.4′-Dinitro-azoxybenzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 123; L. DE BR., BLANKSMA, *R.* **20**, 120 Anm. 2). Beim Behandeln von Phenol mit verd. Salpetersäure, neben o-Nitro-phenol und einem Harz (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 258; *A.* **110**, 156). Bei der Nitrierung des Phenols nimmt mit steigender Reaktionstemperatur das Verhältnis von p- zu o-Nitro-phenol ab (KÖRNER, *G.* **4**, 440 Anm. 4; *J.* **1875**, 364 Anm. 3; GOLDSTEIN, Ж. **10**, 353; *B.* **11**, 1943; vgl. auch PICTET, *C. r.* **116**, 817). p-Nitro-phenol bildet sich neben o-Nitro-phenol bei der Nitrierung von Phenol mit Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165) oder Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* **39**, 3801) in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Leiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Stärke) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 g Phenol in 1 Liter Äther, neben o-Nitro-phenol und p-Oxy-benzoldiazoniumnitrat (WESELSKY, *B.* **8**, 98). Neben o-Nitro-phenol durch Einw. von NO_2 auf trocknes Phenolnatrium unter CS_2 (SCHALL, *B.* **16**, 1901) oder auf Phenol in Benzol (AUWERS, *B.* **35**, 456). Durch Oxydation von p-Chinonmonoxim (Syst. No. 671) mit Kaliumferricyanid und Kali in der Siedehitze, mit konz. Salpetersäure unter Kühlung (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 965) oder mit verd. Salpetersäure in der Wärme (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1477). Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066), gemischt mit Bimsstein, auf Rotglut (SCHMITT, COOK; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 41). Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure mit Kalk (HÜBNER, *B.* **8**, 1221; *A.* **195**, 26). Neben o-Nitro-phenol durch Diazotieren von Anilin mit 3 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung und rasches Zersetzen des Reaktionsproduktes mit siedender Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 298; vgl. NOELTING, WILD, *B.* **18**, 1338). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Methylendianilin $CH_2(NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1604) mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **35**, 716, 728). p-Nitro-phenol entsteht aus diazotiertem p-Nitranilin beim Kochen mit Wasser (FITTIG, *B.* **7**, 280; HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2059). Beim Kochen von p-Nitro-acetanilid (Syst. No. 1671) mit konz. Natronlauge (WAGNER, *B.* **7**, 77). Bei der Oxydation von p-Amino-phenol mit Sulfomonopersäure in äther. Lösung, neben p-Nitroso-phenol (Chinonmonoxim) (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 479). Durch Diazotieren von 4-Nitro-3-amino-phenol (Syst. No. 1840) und Verkochen des Produktes mit absol. Alkohol (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **89**, 924).

Darst. Gewinnung von p-Nitro-phenol ohne gleichzeitige Erzeugung von o-Nitro-phenol. Zu einer auf 7—8° abgekühlten Lösung von 60 g Phenol, 27 g Ätznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 g Wasser fügt man langsam unter Kühlen und Umschütteln eine Lösung von 150 g Schwefelsäure in 400 g Wasser. Nach 2 Stdn. filtriert man das ausgeschiedene Chinonmonoxim (Syst. No. 671) ab, das man durch Waschen mit Eiswasser, Auf-

nehmen in Äther und Behandeln mit Tierkohle in der Kälte reinigt. Man trägt es nun in kleinen Anteilen in 9 Tle. auf 40° erwärmte 23%ige Salpetersäure ein, worauf die dunkelrote Lösung zu einem Brei von hellbraunen Nadeln erstarrt, die man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; Ausbeute 60% des angewendeten Phenols (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1477). Aus Phosphorsäuretriphenylester und kalter Salpetersäure (D: 1,5) erhält man als Hauptprodukt Tris-[p-nitro-phenyl]-ester, der bei der Spaltung durch Kali glatt p-Nitro-phenol liefert (RAPP, *A.* **224**, 162). Von o-Nitro-phenol freies p-Nitro-phenol ist auch aus Benzolsulfonsäurephenylester durch Nitrieren und Verseifen des entstandenen m-Nitro-benzolsulfonsäure-[p-nitro-phenyl]-esters (Syst. No. 1520) mit kaustischen Alkalien erhältlich, entsprechend aus den Phenylestern der o- und p-Toluolsulfonsäure, α- und β-Naphthalinsulfonsäure (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D. R. P. 91314; *Frdl.* **4**, 40). — Vorschriften zur Abscheidung des p-Nitro-phenols aus dem durch Nitrieren von Phenol (s. S. 118, 213—214) entstehenden Gemisch von o- und p-Nitro-phenol: SALKOWSKI, *A.* **174**, 279; HART, *Am. Soc.* **32**, 1105; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 56; GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 15. Aufl. [Berlin-Leipzig 1920], S. 275; HENLE, Anleitung für das organisch-chemische Praktikum, 2. Aufl. [Leipzig 1921], S. 30. — Im großen wird p-Nitrophenol nur durch Nitrieren von Phenol hergestellt.

p-Nitro-phenol tritt in zwei Modifikationen auf, die im Verhältnis der Polymorphie stehen. BARKER (*P. Ch. S.* No. 388) unterscheidet sie als α- und β-Form und findet den Umwandlungspunkt bei etwa 63°. Beide Formen sind monoklin-prismatisch und zeigen sehr ähnliche Prismenwinkel (KOKSCHAROW, *J.* **1858**, 413; LEHMANN, *Z. Kr.* **1**, 45; BA., *Z. Kr.* **44**, 159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 76, 105). — Die α-Form, bei gewöhnlicher Temp. metastabil, krystallisiert aus Toluol oberhalb ca. 63° in fast farblosen, lichtbeständigen Prismen mit schwach citronengelbem Stich (BA., *P. Ch. S.* No. 388); entsteht auch bei langsamem Erstarren der Schmelze (LEHMANN, *Z. Kr.* **1**, 46). Unter Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur lange haltbar, selbst in Berührung mit der β-Form (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 263; BA., *P. Ch. S.* No. 388). Schmilzt etwas tiefer als die β-Form (LEH., *Z. Kr.* **1**, 127). D^{16}: 1,495 (BA., *Z. Kr.* **44**, 159). — Die β-Form, bei gewöhnlicher Temp. stabil, krystallisiert aus Toluol unterhalb ca. 63° in gelben Prismen (BA., *P. Ch. S.* No. 388). D^{20}: 1,479 (BA., *Z. Kr.* **44**, 160). Wird am Licht allmählich rot (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 261; *A.* **110**, 157; BA., *P. Ch. S.* No. 388). — Käufliches p-Nitro-phenol ist eine Mischung beider Formen (BA., *P. Ch. S.* No. 388).

p-Nitro-phenol ist geruchlos; schmeckt erst süßlich, dann brennend (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 265; *A.* **110**, 159). F: 114° (WAGNER, *B.* **7**, 77; FITTIG, *B.* **7**, 280; SCHIFF, *A.* **223**, 263; KOLLREPP, *A.* **234**, 2), 111,8° (GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 61; *G.* **29** II, 363), 111,41° (MILLS, *Philos. Magazine* [5] **14**, 27; *J.* **1882**, 104). Sublimiert unterhalb des Schmelzpunktes und siedet fast unzersetzt; mit Wasserdämpfen im Gegensatz zu o-Nitrophenol nur wenig flüchtig (FRITZSCHE). Dichte des geschmolzenen p-Nitro-phenols bei 114°: 1,2809 (SCHIFF); Ausdehnung: SCHIFF. — Sehr leicht löslich in heißem Wasser (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 965), nicht unbeträchtlich in kaltem (FRITZSCHE). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von α-naphthalinsulfonsaurem Natrium oder von m-benzoldisulfonsaurem Natrium erhöht (A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650); äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (FRITZSCHE); Löslichkeit in Benzol und in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW, WINOGRADOW, *C.* **1907** I, 1738; Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 685. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 696; in Nitrobenzol: GARELLI, CALZOLARI; in Naphthalin: AU., *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 603; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 349; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: AU., *Ph. Ch.* 30, 318. — Absorption in alkoh. Lösung: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **89**, 521. Absorptionskoeffizienten des freien Nitrophenols und seines Kaliumsalzes: VAILLANT, *C. r.* **136**, 1193. Die alkoh. Lösung zeigt bei sehr tiefer Temp. (flüssige Luft) erst in äußerster Verdünnung eine ganz vorübergehende, schwach gelbliche Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). — Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. — Molekulare Verbrennungswärme: 689,1 Cal. (konst. Druck), 689,5 Cal. (konst. Volum) (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **121**, 423; *Bl.* [3] **13**, 1047). — Wärmeleitfähigkeit: LEES, *C.* **1905** I, 652. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $5,1 \times 10^{-8}$, bei 25°: $9,6 \times 10^{-8}$, bei 35°: $15,2 \times 10^{-8}$ (HANTZSCH, *B.* **32**, 3066), bei 10°: $4,46 \times 10^{-8}$, bei 15°: $5,22 \times 10^{-8}$, bei 25°: $6,97 \times 10^{-8}$, bei 40°: $10,2 \times 10^{-8}$, bei 50°: $12,7 \times 10^{-8}$ (LUNDÉN, *C.* **1908** I, 787), bei 18°: $5,8 \times 10^{-8}$ (EULER, BOLIN, *Ph. Ch.* **66**, 76), bei 25°: $6,5 \times 10^{-8}$ (HOLLEMAN, HERWIG, *R.* **21**, 444). Colorimetrische Versuche zur Bestimmung der Acidität: SALM, *Z. El. Ch.* **12**, 101; *Ph. Ch.* **57**, 496; vgl. LUNDÉN. Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **83**, 737; BRUNI, SANDONNINI, *Z. El. Ch.* **14**, 825. Leitfähigkeit der gesättigten wäßr. Lösungen des Natriumsalzes bei verschiedenen Temperaturen: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **17**, 161. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **24**, 88. Leitfähigkeit in Pyridinlösung:

HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **81**, 230. Wärmetönung bei Neutralisation durch Natron: LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 264; *J.* **1878**, 96; ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 479; *Bl.* [3] **2**, 718. p-Nitro-phenol bindet bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$ Mol. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1808** II, 805). Gibt äquimolekulare Additionsverbindungen mit Anilin und mit Harnstoff (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 134, 142). Über Salzbildung mit Diäthylamin, Propylamin, Tripropylamin, asymm. Dimethylhydrazin, Piperidin und Coniin in Äther bei -70^0 vgl. PETERS, *B.* **39**, 2783. p-Nitro-phenol kann wegen des bei der Salzbildung eintretenden Farbumschlags (farblos-gelb) als Indicator in der Acidimetrie dienen; vgl. hierzu: LANGBECK, *Chem. N.* **43**, 161; *J.* **1881**, 1156; WIELAND, *B.* **16**, 1990; SPIEGEL, *B.* **33**, 2641; GOLDBERG, NAUMANN, *Z. Ang.* **16**, 644; LUNGE, *Z. Ang.* **17**, 202; SPIEGEL, *Z. Ang.* **17**, 715; FRIEDENTHAL, *Z. El. Ch.* **10**, 116; FELS, *Z. El. Ch.* **10**, 213; SALM, *Z. El. Ch.* **10**, 344; SCHOLTZ, *Z. El. Ch.* **10**, 549; SCHOORL, *C.* **1907** I, 300, 503; HILDEBRAND, *Am. Soc.* **30**, 1916; SÖRENSEN, *Bio. Z.* **21**, 219; HANDA, *B.* **42**, 3180. p-Nitro-phenol zersetzt Carbonate (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 115; *Z.* **1870**, 229). Läßt sich aus der verd. wäßr. Lösung seines neutralen Natriumsalzes durch einen Strom von CO_2 in Freiheit setzen (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 690), jedoch bedeutend langsamer als Phenol (RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **28**, 1239). Hydrolyse des Natriumsalzes, bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat: HANTZSCH, *B.* **32**, 3083.

p-Nitro-phenol liefert bei der Oxydation durch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure bei $80-85^0$ 4-Nitro-brenzcatechin und eine superoxydartige Verbindung (Bernsteinsäure-peroxyd?) (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **88**, 484). Beim Kochen von p-Nitro-phenol mit Ammoniumpersulfat in wäßr. Lösung entsteht etwas HCN neben einer gelben wasserunlöslichen Substanz (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* **148**, 1111). p-Nitro-phenol wird relativ langsam reduziert (J. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 281; *A.* **110**, 166; GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 466), wobei p-Amino-phenol (Syst. No. 1841) entsteht, z. B.: Durch Schwefelnatrium und Ätznatron bei 180^0 (VIDAL, D. R. P. 95755; *C.* **1898** II, 813); durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 400); durch Zinkstaub in siedendem Wasser (BAMBERGER, *B.* **28**, 250), in Gegenwart von $CaCl_2$ (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **11**, 1043); durch nascente hydroschweflige Säure ($NaHSO_3$ und Zinkstaub) (GOLDBERGER, *C.* **1900** II, 1014); durch Eisenfeile und Essigsäure (J. FRITZSCHE); durch Eisen und Salzsäure in der Siedehitze (PAUL, *Z. Ang.* **10**, 172); durch Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 62; PAUL, *Z. Ang.* **9**, 594); durch $SnBr_2 + HBr$ (GOLDSCH., INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 457; vgl. GOLDSCH., SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 1). Kinetik der Reduktion durch alkalische Zinnoxydullösung: GOLDSCH., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 419, 445, 448; Kinetik der Reduktion durch $SnBr_2$ + HBr: GOLDSCH., IN., *Ph. Ch.* **48**, 457; vgl. GOLDSCH., SU., *Ph. Ch.* **56**, 452. p-Nitro-phenol wird auch durch Phenylhydrazin in Xylol in der Wärme zu p-Amino-phenol reduziert (BARR, *B.* **20**, 1499). Bei der elektrolytischen Reduktion des p-Nitro-phenols in verd. Alkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 entsteht glatt p-Amino-phenol (ELBS, *J. pr.* [2] **43**, 42). Elektrometrische Untersuchung der kathodischen Reduktion von p-Nitro-phenol in alkal. Lösung: HABER, RUSS, *Ph. Ch.* **47**, 285. Bei der Elektrolyse der Lösung in starker Schwefelsäure entsteht 4-Amino-phenol-sulfonsäure(-2) (Syst. No. 1926) (NOYES, DORRANCE, *B.* **28**, 2351). Durch elektrolytische Reduktion von p-Nitro-phenol, gelöst in Anilin bei Gegenwart von salzsaurem Anilin, entsteht eine Base [bronzebraune Blättchen (aus Alkohol); F: 196^0 bis 197^0; in Wasser unlöslich, in Chloroform leicht löslich; rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure] (LÖB, D. R. P. 116336; *C.* **1901** I, 75). Chlorgas führt geschmolzenes p-Nitro-phenol zunächst in 2-Chlor-4-nitro-phenol (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 14; *J.* **1872**, 398), dann in 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol (SEIFART, *A. Spl.* **7**, 198) über; dieses entsteht auch aus p-Nitro-phenol, gelöst in 3 Mol.-Gew. Kalilauge, und überschüssigem Chlor (TARUGI, *G.* **30** II, 492). Auch beim Einleiten von Chlor in heiße wäßr. p-Nitro-phenollösung entstehen diese Produkte (MÜLLER, *Ar.* **208**, 104; *J.* **1873**, 407). p-Nitro-phenol liefert mit Kaliumchlorat und Salzsäure erst 2-Chlor-4-nitro-phenol, dann 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol und schließlich Chloranil (KOLLREPP, *A.* **234**, 3, 8, 12). Die Einw. von Brom führt zu 2-Brom-4-nitro-phenol und 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (BRUNCK, *Z.* **1887**, 204; *J.* **1887**, 619; KÖRNER, *Z.* **1868**, 323; MÖHLAU, *B.* **15**, 2493; MÖ., UHLMANN, *A.* **288**, 94). Mit überschüssigem Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ entsteht 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1285; *Bl.* [3] **19**, 759). Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Jod und 1 Mol.-Gew. Jodsäure auf 5 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol in alkal. Lösung entsteht 2-Jod-4-nitro-phenol; mit den doppelten Mengen Jod und Jodsäure 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (KÖ., *J.* **1887**, 616; *Z.* **1868**, 324); dieses ist auch durch Jodierung in Gegenwart von Quecksilberoxyd erhältlich (WESELSKY, *A.* **174**, 108; BUSCH, *B.* **7**, 462; vgl. BRENANS, *C. r.* **134**, 360). Jodierung durch Kaliumjodid + Kaliumjodat: SCHWARZ, *M.* **19**, 143. p-Nitro-phenol liefert mit salpetriger Säure (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2857 Anm.), sowie beim Erwärmen mit etwa 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,37) (HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* **167**, 92) 2.4-Dinitro-phenol; durch weiteres Nitrieren entsteht Pikrinsäure (KÖ., *J.* **1867**, 616; *Z.* **1868**, 323). Wird p-Nitro-phenol unter starker Kühlung zu rauchender Schwefelsäure

gefügt, so entsteht 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) (Post, *B.* **5**, 853; *A.* **205**, 39; Gnehm, Knecht, *J. pr.* [2] **73**, 534; vgl. Kö., *G.* **2**, **445**; *J.* **1872**, **604**), sowie etwas Cyanwasserstoff (Post). p-Nitro-phenol wirkt auf Chlorsulfonsäure in CS_2 unter Entwicklung von HCl lebhaft ein, liefert aber keine Sulfonsäure (Gn., Kn.; vgl. Armstrong, *Soc.* **24**, 175; *J.* **1871**, **661**). Nach Gordon (*Chem. N.* **63**, 222; *C.* **1891** I, 1031) entsteht aus p-Nitrophenol durch 2 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure bei 100° unter starker Kohleabscheidung ziemlich viel Nitrophenolsulfonsäure. Durch Erhitzen von p-Nitro-phenol mit 35%igem wäßr. Ammoniak auf 190—200° entsteht p-Nitranilin (Syst. No. 1671) (Merz, Ris, *B.* **19**, 1754). p-Nitro-phenol gibt beim Erhitzen mit PCl_5 Phosphorsäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester und wenig p-Chlor-nitrobenzol (Engelhardt, Latschinow, Ж. **2**, 116; *Z.* **1870**, 230). Liefert, mit Aluminiumchlorid erhitzt, die Verbindung $Cl_2AlC_6H_4O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot AlCl_2$ (S. 230) (Perrier, *C. r.* **122**, 197; *Bl.* [3] **15**, 1183). Beim Schmelzen von p-Nitro-phenol mit KOH und wenig Wasser entsteht p-Azophenol (Syst. No. 2112) (Weselsky, Benedikt, *A.* **196**, 340). Überführung von p-Nitro-phenol in Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefelalkalien: Lepetit, Dollfus & Gansser, D. R. P. 101577; *C.* **1899** I, 1091; Geigy & Co., D. R. P. 123569; *C.* **1901** II, 751; Junius, Vidal, D. R. P. 169856; *C.* **1906** I, 1811. Beim Kochen von p-Nitro-phenol-Natrium und Quecksilberacetat in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Mercuri-aci-p-nitro-phenol-anhydrid [s. bei der Verbindung $(HO\cdot Hg)^2C_6H_3(NO_2)^4(OH)^1$, Syst. No. 2350] (Hantzsch, Auld, *B.* **39**, 1114). — Die Methylierung des p-Nitro-phenols nach den gebräuchlichen Methoden führt zu p-Nitro-anisol (S. 230—231). Bei der Einw. von CH_3I auf p-Nitro-phenol-Silber scheint neben p-Nitro-anisol etwas aci-p-Nitro-phenol-methyläther zu entstehen (Han., Gorke, *B.* **39**, 1082). Die Äthylierung zu p-Nitro-phenetol gelingt durch Einw. von C_2H_5I auf das Silbersalz (J. Fritzsche, *J. pr.* [1] **75**, 279; *A.* **110**, 166), sowie durch Erhitzen der Alkalisalze mit äthylschwefelsaurem Alkali und Alkohol auf 200° (Willgerodt, Ferko, *J. pr.* [2] **33**, 153). Durch Einw. von p-Nitro-phenol-Natrium auf Äthylenbromid in der Hitze werden [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther und Äthylenglykol-bis-[4-nitro-phenyl]-äther erhalten (Weddige, *J. pr.* [2] **21**, 127; **24**, 241). Das Kaliumsalz liefert, mit ²/₃ Mol.-Gew. Chloroform und Alkohol auf 140—150° erhitzt, Orthoameisensäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester (We., *J. pr.* [2] **26**, 446). Beim Erhitzen von p-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoh. Kali auf 100° entsteht 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) (Hasse, *B.* **10**, 2188). Wird p-Nitro-phenol-Natrium mit tert. Butylchlorid und tert. Butylalkohol auf 110° erhitzt, so entstehen p-Nitro-phenol und Isobutylen (Spiegel, Kaufmann, *B.* **39**, 2639). p-Nitro-phenol-Kalium gibt mit p-Chlor-nitrobenzol bei 225—235° 4.4'-Dinitro-diphenyläther (Haeussermann, Bauer, *B.* **29**, 1448). Trägt man in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung erst p-Nitro-phenol und dann wäßr. Formaldehyd ein und erwärmt auf 60°, so erhält man 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenylmethan (Syst. No. 563) (Höchster Farbw., D. R. P. 73946; *Frdl.* **3**, 77). Löst man jedoch unter gelindem Erwärmen p-Nitro-phenol in wäßr. Formaldehyd und fügt Schwefelsäure hinzu, so wird Nitro-saligenin-methylenäther

$O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}-O-CH_2\\ -CH_2-O\end{matrix}$ (Syst. No. 2672) gebildet (Borsche, Berkhout, *A.* **330**, 91).

p-Nitro-phenol liefert mit „Chlormethylalkohol" (s. Bd. I, S. 580) in Gegenwart von $ZnCl_2$ 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid (Syst. No. 525) (Bayer & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81; Einhorn, Bischkopff, Szelinski, *A.* **346**, 245) und Nitro-saligenin-methylenäther (Ei., Bi., Sz.). Das Natriumsalz gibt in alkoh. Lösung mit Chlordimethyläther Methoxymethyl-[4-nitro-phenyl]-äther (Hoering, Baum, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). Durch mehrstündiges Erwärmen von p-Nitro-phenol-Kalium mit Chloraceton bildet sich 4-Nitro-phenoxyaceton (Stoermer, Brockerhof, *B.* **30**, 1633). Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf p-Nitro-phenol führt zu Essigsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (Noelting, Grandmougin, Michel, *B.* **25**, 3336 Anm.; Kaufmann, *B.* **42**, 3482). Aus p-Nitro-phenol und Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen (Hübner, *A.* **210**, 379) oder auf Zusatz von $ZnCl_2$ (Schiaparelli, *G.* **11**, 73) Benzoesäure-[4-nitro-phenyl]-ester. Beim Erhitzen von p-Nitro-phenol mit Diphenyloxalat im Metallbade bildet sich Oxalsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester (Bischoff, v. Hedenström, *B.* **35**, 3451). p-Nitro-phenol-Natrium reagiert nicht mit Camphersäureanhydrid in Xylol, selbst nicht nach längerem Erhitzen auf 180°, im Gegensatz zu m-Nitro-phenol (Schryver, *Soc.* **75**, **662**, **667**). p-Nitro-phenol gibt in alkal. Lösung mit Chlorameisensäureäthylester glatt Kohlensäure-äthyl-[4-nitro-phenyl]-ester (Ransom, *B.* **31**, 1064; *Am.* **23**, 47). Reagiert mit Chloressigsäure beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Natriumsalze unter Bildung von p-Nitro-phenoxyessigsäure (P. Fritzsche, *J. pr.* [2] **20**, 290). Das trockne Natriumsalz liefert mit Chloressigsäureäthylester bei 180° glatt p-Nitro-phenoxyessigester (Kym, *J. pr.* [2] **55**, 114). Das Natriumsalz liefert mit α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° α-[p-Nitro-phenoxy]-propionsäureester; es reagiert analog mit α-Brom-buttersäureester, α-Brom-isobuttersäureester und α-Brom-isovaleriansäureester, und zwar leichter als die o-Verbindung (Bischoff, *B.* **33**, 1599). p-Nitro-phenol-Natrium gibt mit α-Brom-propionylbromid in Benzol α-Brom-propionsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (Bisch., *B.* **39**, 3860). p-Nitro-phenol liefert

mit überschüssigem Äthylendiamin bei 160—200° geringe Mengen von N.N′-Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylendiamin (Syst. No. 1671) (JEDLICKA, *J. pr.* [2] 48, 199). Über das Verhalten des p-Nitro-phenols gegen Benzoldiazoniumsalze vgl.: ALTSCHUL, *Ch. Z.* 22, 115; DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4027. p-Nitro-phenol gibt mit diazotiertem p-Brom-anilin in Gegenwart von Natriumacetat das p-Brom-benzoldiazoniumsalz des p-Nitro-phenols $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN; vgl. AUWERS, *B.* 41, 4306). Reagiert in analoger Weise mit diazotierter Anthranilsäure (GRIESS, *B.* 17, 340).

p-Nitro-phenol fällt Eiweißlösungen (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* 33, 96; *C.* 1884, 539). Giftiger als o- und m-Nitro-phenol (GIBBS, HARE, *Am.* 11, 439; *Arch. f. Physiol. [du Bois-Reymond]* 1889 Spl., 274, 276; vgl. HAMMERBACHER; BOKORNY, *Ch. Z.* 20, 964). Giftwirkung auf Pflanzen: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralbl.* 76 [1898], 367. Antiseptische Wirkung: CARNELLEY, FREW, *Soc.* 57, 637. — Gebt im Tierkörper zum Teil in p-Amino-phenol über (E. MEYER, *H.* 46, 506). Es erleidet auf dem Wege durch den tierischen Organismus Kuppelung mit Schwefelsäure (HAMMERBACHER), vielleicht auch mit Glykuronsäure (KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* 30, 485).

p-Nitro-phenol findet als Zwischenprodukt in der Farbstoffindustrie ausgedehnte Anwendung. Verwendung zur Erzeugung des Schwefelfarbstoffs „Verde Italiano": *Schultz, Tab.* No. 709.

Salze. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* 40, 330, 349. — $NaC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser) (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] 75, 268; *A.* 110, 161). Ziemlich schwer löslich in Wasser (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] 19, 691). Wird wasserfrei bei 110° (SALKOWSKI, *A.* 174, 280). — $NaC_6H_4O_3N + 2H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser und wäßr. Lösungen verschiedener organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 17, 154. Wird wasserfrei bei 110° (FRITZSCHE). — $NaC_6H_4O_3N + 4H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (KOKSCHAROW, *J.* 1858, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 108). Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 6,5% des Tetrahydrates (FRI.). Löslichkeit in Wasser und wäßr. Lösungen verschiedener organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen: GO. Geht bei etwa 36° in das Dihydrat über (GO.), ebenso beim Liegen an der Luft (FRITZSCHE; SAL.; FRAZER, *Am.* 30, 319). Wird bei 120° wasserfrei und rot (BISCHOFF, *B.* 33, 1599). Die Lösung von 1 g in 2500 ccm Wasser färbt sich beim Erhitzen intensiv (HIRSCH, *B.* 38, 1898; HANTZSCH, *B.* 39, 1093; 3072 Anm.). — $KC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + 2H_2O$. Prismen (FRI.). — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Citronengelbes Krystallpulver (FRA.). — $KC_6H_4O_3N + 2H_2O$. Goldgelbe verworrene Blätter (aus heißem Wasser). D^{20}: 1,652; 1 Tl. löst sich bei 6° in 21,55 Tln., bei 15° in 13,33 Tln. Wasser (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Wird wasserfrei bei 130° (FRI.). — $RbC_6H_4O_3N + H_2O$. Hellgelbe Säulen (FRA.). — $CsC_6H_4O_3N + 3H_2O$. Citronengelbe Platten (FRA.). — $AgC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + H_2O$. Grüngelb. Wird wasserfrei bei 120° (FRI.). — $AgC_6H_4O_3N + H_2O$. Lange Prismen. Wird wasserfrei bei 110° (FRI.). Nach SPIEGEL, KAUFMANN (*B.* 39, 2639) findet beim Versuche, das Silbersalz durch längeres Erhitzen auf 110° völlig zu entwässern, explosionsartige Zersetzung statt. — $AgC_6H_4O_3N + 2H_2O$. D^{20}: 2,652; 1 Tl. löst sich bei 15° in 303,7 Tln. und bei 6° in 475,2 Tln. Wasser (P., M.). — $Mg(C_6H_4O_3N)_2 + 8H_2O$. Prismen oder Tafeln. Wird wasserfrei bei 120° (FRI.). — $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 2C_6H_5O_3N + 8H_2O$. Feine Prismen. Wird wasserfrei bei 110° (FRI.). — $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird wasserfrei bei 170° (FRI.). — $Sr(C_6H_4O_3N)_2 + 7H_2O$. Gelbe nadelförmige Prismen. Wird wasserfrei bei 180° (FRI.). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2 + 2C_6H_5O_3N + 4H_2O$. Krystalle (FRI.). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2 + 8H_2O$. Gelbbraune Tafeln. Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *B.* 8, 1555; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 108). Wird wasserfrei bei 120° (FRI.). D^{20}: 2,322; löst sich bei 6° in 97,03 Tln. und bei 15° in 75,73 Tln. Wasser (P., M.). — $2Pb(C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N$. Hellgelbe Nadeln (FRI.). — $HO\cdot Pb\cdot C_6H_4O_3N + 2H_2O$. D^{20}: 2,682. Löst sich bei 15° in 5719 Tln. Wasser und bei 6° in 6611 Tln. Wasser (P., M.). — $Cl_2AlC_6H_4O_3N$. Gelbes Pulver. F: 99—100°. Unlöslich in CS_2, CCl_4 und Ligroin, löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (PERRIER, *C. r.* 122, 197; *Bl.* [3] 15, 1183). — p-Nitrophenol-Harnstoff $C_6H_5O_3N + CO(NH_2)_2$. F: 116° (KREMANN, RODINIS, *M.* 27, 139).

Methyl-[4-nitro-phenyl]-äther, p-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3—4 Tage lang ein Gemisch von 100 ccm Methylalkohol, 50 ccm Wasser, 5 g p-Chlor-nitrobenzol und 1,7 g Kali; nebenher entstehen 4.4′-Dichlor-azoxybenzol und wenig p-Nitro-phenol (WILLGERODT, *B.* 14, 2633; 15, 1004). p-Nitro-anisol entsteht glatt beim Kochen von p-Dinitro-benzol mit methylalkoholischem Natron (LOBRY DE BRUYN, *R.* 13, 129). Neben wenig 4.4′-Dinitro-azobenzol aus p-Dinitro-benzol durch 2-stdg. Kochen mit KCN in Methylalkohol (L. DE B., VAN GEUNS, *R.* 23, 36; L. DE B., *R.* 23, 43). Entsteht neben o-Nitro-anisol beim Behandeln von Anisol mit konz. Salpetersäure in einer Kältemischung (BRUNCK, *Z.* 1867, 205; *J.* 1867, 619; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] 27, 441; *A.* 74, 299). Aus p-Nitro-phenol-Silber und Methyljodid in Äther (BRUNCK, *Z.* 1867, 205; *J.* 1867,

619; vgl. ferner KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 76; SALKOWSKI, *A.* **174**, 281). Durch Erhitzen von p-Nitro-phenol in Methylalkohol mit je 1 Mol.-Gew. Methyljodid und Ätzkali im geschlossenen Rohr auf 100° (SKRAUP, *M.* **6**, 761). Aus p-Nitro-phenol-Alkali mit methylschwefelsaurem Alkali und Methylalkohol bei 200° (WI., FERKO, *J. pr.* [2] **33**, 153). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf p-Nitro-phenol (BLANKSMA, *R.* **28**, 107). Neben p-Nitroso-anisol bei der Einw. von Sulfomonopersäure auf p-Anisidin (BAEYER, KNORR, *B.* **35**, 3035). Aus 4-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Eliminierung der NH_2-Gruppe (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 98637; *C.* **1898** II, 951; VERMEULEN, *R.* **25**, 17). Aus 4-Nitro-3-amino-anisol und Äthylnitrit (BANTLIN, *B.* **11**, 2106). In geringer Menge beim Kochen von p-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193) mit absol. Methylalkohol (WEIDA, *Am.* **19**, 550). — Dünne, fast wasserhelle Prismen (aus Alkohol) (WI., *B.* **15**, 1004). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 563; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 109). F: 51° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552; JAEGER), 52° (BANTLIN; L. DE B., *R.* **13**, 130), 54° (WI., FE.). Kp: 274° (BANTLIN); Kp: 258—260°; flüchtig mit Wasserdampf (BRUNCK). D^{20}: 1,233 (P., M.); D^{15}: 1,379 (J.). Löst sich bei 6° in 14343 Tln. und bei 15° in 13923 Tln. Wasser (P., M.); leicht löslich in Alkohol und Äther (BRUNCK), schwer in kaltem, leicht in siedendem Petroläther (L. DE B., *R.* **13**, 130). Absorption in alkoh. Lösung: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **89**, 518. — p-Nitroanisol läßt sich durch alkoh. Ammoniumsulfid (CAHOURS), alkoh. Natriumdisulfid (BLANKSMA), oder durch Zinn und Salzsäure (BRUNCK; SKRAUP) zu p-Anisidin (Syst. No. 1843) reduzieren. Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge p-Azoxyanisol (Syst. No. 2212), mit äthylalkoholischer Lauge außerdem p-Azoxyphenetol (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1739, 1742). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat, gelöst in entwässertem Methylalkohol, im Autoklaven auf 110° ausschließlich p-Azoanisol (Syst. No. 2112), bei Anwesenheit von Wasser nebenher auch p-Azoxyanisol (VORLAENDER, *B.* **40**, 1422; vgl. ROTARSKI, *B.* **38**, 3160). Durch elektrolytische Reduktion in Natriumacetat enthaltender Lösung wurden erhalten p-Azoanisol, p-Azoxyanisol und spurenweise p-Anisidin (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 109; ELBS, *Z. El. Ch.* **7**, 134, 146). p-Nitroanisol gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° lediglich 2.4-Dinitro-anisol (HOLLEMAN, *R.* **22**, 270). Die Nitrierung geschieht in schwefelsaurer Lösung bei 25° fast momentan (MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 616). Beim Erhitzen von p-Nitro-anisol mit viel wäßr. Ammoniak (D: 0,93) auf 200° entsteht p-Nitranilin (SALKOWSKI, *A.* **174**, 278). p-Nitro-anisol liefert mit überschüssigem Äthylendiamin bei 160—170° N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 199). — Untersuchungen über die Existenz von Additionsverbindungen des p-Nitro-anisols mit Quecksilberhalogeniden vgl.: MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 464; M., ASCOLI, *G.* **37** I, 140; M., *R. A. L.* [5] **17** I, 38; *G.* **39** I, 278.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-äther, p-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht glatt beim Kochen von p-Dinitro-benzol mit äthylalkoholischem Natron (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 129). Neben wenig 4.4'-Dinitro-azobenzol aus p-Dinitro-benzol durch 4-stdg. Kochen mit einer alkoh. Kaliumcyanid-Lösung (LOBRY DE BRUYN, VAN GEUNS, *R.* **23**, 36; L. DE B., *R.* **28**, 43). Beim Behandeln von Phenetol mit rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten (HALLOCK, *Am.* **1**, 271; *B.* **14**, 37). Aus p-Nitro-phenol-Silber und Äthyljodid (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75**, 279; *A.* **110**, 166). Durch mehrstündiges Kochen von p-Nitro-phenol-Natrium mit Äthylbromid, Alkohol und Soda (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 595). Aus p-Nitro-phenol-Alkali mit äthylschwefelsaurem Alkali und Alkohol bei 200° (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] **33**, 153; vgl. HALLOCK). Durch Nitrieren von p-Toluolsulfonsäure-phenylester und Erhitzen des entstandenen 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4-nitro-phenyl]-esters (Syst. No. 1521) mit alkoh. Natron oder Natriumäthylat (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D. R. P. 95965; *C.* **1898** I, 1223). Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von salzsaurem 4-Nitro-2-amino-phenetol (Syst. No. 1838) (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 332). — *Darst.* Man erhitzt 10 g p-Chlor-nitrobenzol mit 3,5 g Kali, 100 ccm 96%igem Alkohol und 50 ccm Wasser 36 Stdn. lang im Wasserbade, fällt mit Wasser und destilliert den Niederschlag mit Wasser. Hierbei geht erst p-Chlor-nitrobenzol, dann p-Nitro-phenetol über, während 4.4'-Dichlor-azoxybenzol und p-Nitro-phenol zurückbleiben (WILLGERODT, *B.* **15**, 1003; vgl. *B.* **14**, 2636). — Farblose Prismen aus Äther (FRI.), aus Alkohol + Wasser (WI.). Monoklin prismatisch (KOKSCHAROW, *J.* **1858**, 413; JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 109). F: 57—58° (FRI.), 58° (L. DE B.; J.), 59° (WI.; L. DE B., v. G.), 60° (WI., FE.). Kp_{768}: 283° (AN.). D^{15}: 1,18 (J.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (FRI.); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Petroläther (L. DE B.). SCHMITT, MÖHLAU (*J. pr.* [2] **18**, 199) gewannen durch Eintragen von 5%igem Natriumamalgam in alkoh. p-Nitro-phenetol-Lösung, ohne zu kühlen, p-Azophenetol (Syst. No. 2112) und p-Phenetidin (Syst. No. 1843), ANDREAE (*J. pr.* [2] **21**, 333) außerdem p-Nitro-phenol. KINZEL (*Ar.* **229**, 348) erhielt mit 10%igem Natriumamalgam und 95%igem Alkohol bei 10° p-Azoxyphenetol (Syst. No. 2212) und sehr wenig p-Azophenetol. HEPP (*B.* **10**, 1652) reduzierte p-Nitro-phenetol in heißer wäßr.-alkoh. Kalilauge durch Eintragen von Zinkstaub zu p-Azophenetol. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HALLOCK,

Am. 1, 272) oder Eisen und Salzsäure (G. COHN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 55) oder mit warmer salzsaurer Zinnchlorürlösung (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 595) führt zu p-Phenetidin. Dieses wurde auch neben wenig p-Azophenetol von SCHMITT, MÖHLAU beim Kochen mit äthylalkoholischem Kali erhalten. GATTERMANN, RITSCHKE (*B.* **23**, 1738, 1743) gewannen durch Kochen von p-Nitro-phenetol mit äthylalkoholischem Natron p-Azoxyphenetol, mit methylalkoholischem Natron hauptsächlich p-Azoxyanisol. Bei der Chlorierung mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht 2-Chlor-4-nitro-phenetol (HALLOCK, *Am.* **3**, 21; *B.* **14**, 37). Beim Erhitzen mit Brom auf dem Wasserbade entsteht 2-Brom-4-nitro-phenetol (PIUTTI, *B.* **30**, 1173). p-Nitro-phenetol wird in schwefelsaurer Lösung bei 25° fast momentan zu 2.4-Dinitro-phenetol nitriert (MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 618). Wird von Wasser bei 150° teilweise zersetzt (WI., FE.). Durch Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 und Zersetzung des Produktes mit Salzsäure entsteht p-Nitrophenol (BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **3**, 52).

[β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von p-Nitro-phenol-Natrium mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 254, 255). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 63—64°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol.

Propyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 30 g getrocknetem p-Nitro-phenol-Kalium mit 25 g Propylbromid und 25 g 96%igem Alkohol auf 170—180° (SPIEGEL, SABBATH, *B.* **34**, 1937). — Öl. Kp: 285° bis 287° (geringe Zers.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien.

Isobutyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Kalium und überschüssigem Isobutylbromid bei 180° (RIESS, *B.* **3**, 780). Durch Erhitzen von p-Nitro-phenol-Kalium, Isobutylbromid und Isobutylalkohol (SPIEGEL, SABBATH, *B.* **34**, 1945). — Nadeln (aus Äther). F: 39°; Kp: 293—295° (Zers.) (SP., SA.); Kp: 285° bis 290° (Zers.); D^{20}: 1,1046 (R.). Sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien (SP., SA.).

Isoamyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{11}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von p-Nitro-phenol-Alkalien mit Isoamylbromid und Isoamylalkohol (SPIEGEL, SABBATH, *B.* **34**, 1942). — Öl. Kp: 309—310° (Zers.); ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (SP., SA.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Isoamyl-[4-amino-phenyl]-äther (Syst. No. 1843) reduziert (SP., SA.). Beim Kochen mit Isoamylalkohol und Natron entsteht 4.4'-Bis-[isoamyloxy]-azoxybenzol (Syst. No. 2212) (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1744).

Allyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Entsteht analog dem entsprechenden Propyläther (s. o.) (SP., SA., *B.* **34**, 1940). — Nadeln von lauchartigem Geruch. F: 36°. Leicht löslich in organischen Solvenzien.

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-äther, 4-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. p-Chlor-nitrobenzol mit 2 Tln. Phenolkalium und 2 Tln. Phenol auf 150° (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1446). — Tafeln. F: 61°; Kp: gegen 320°; leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Benzin (H., T.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht eine Hydrazoverbindung (F: ca. 116°), die in siedender alkoh. Lösung durch einen Luftstrom zu 4.4'-Diphenoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) oxydiert wird (H., T.). p-Nitro-diphenyläther in Alkohol wird durch Zinn und Salzsäure zu p-Amino-diphenyläther (Syst. No. 1843) reduziert (H., T.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht 4.4'-Diphenoxy-azoxybenzol (Syst. No. 2212) (H., SCHMIDT, *B.* **34**, 3771).

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-äther, 2.4'-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Chlor-nitrobenzol und o-Nitro-phenol-Kalium bei 240° (H., BAUER, *B.* **29**, 2083; **30**, 738 Anm. 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103,5°. Löslich in ca. 210 Tln. Alkohol von 17,5° und in 5,5 Tln. siedendem Alkohol.

Bis-[4-nitro-phenyl]-äther, 4.4'-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Dinitro-benzol durch Erhitzen mit trocknem KCN auf 200—240° (LOBRY DE BRUYN, VAN GEUNS, *R.* **23**, 28). Durch Auflösen von Diphenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER, *A.* **159**, 207). Man trägt allmählich unter Schütteln zerriebenes p-Nitrophenol-Kalium in 4 Tle. auf 230° erhitztes p-Chlor-nitrobenzol ein und erhält diese Temperatur mehrere Stunden (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1448). — Derbe Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (L. D. B., V. G.), 142,5—143° (HA., T.). Destilliert unzersetzt (Ho.). Löslich in 600 Tln. 98%igem Alkohol bei 10° und in 33 Tln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther (HA., T.), leicht in Essigsäure und Benzol (Ho.).

Äthylenglykol-bis-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_6N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Man erhitzt 970 g p-Nitro-phenol-Natrium mit 500 g Äthylenbromid und 200 g absol. Alkohol 10 Stdn. unter Druck auf 140° (KINZEL, *Ar.* **236**, 260; vgl. WEDDIGE, *J. pr.* [2] **21**, 127). — Nadeln (aus Eisessig oder heißem Alkohol). F: 142—143° (W.), 147° (K.).

Formaldehyd-methyl-[4-nitro-phenyl]-acetal, Methoxymethyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_8H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$ auf p-Nitro-phenol-Natrium in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Krystalle. F: 24—25°. Kp_{14}: 166—167°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin; ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser. Schmeckt süß.

Acetonyl-[4-nitro-phenyl]-äther, 4-Nitro-phenoxyaceton $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt völlig trocknes p-Nitro-phenol-Kalium ca. 3 Stdn. mit 6 Mol.-Gew. Chloraceton nicht ganz bis zum Sieden (STOERMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1633). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Wasser. Wird aus der gelben Lösung in Alkali von Säuren unverändert gefällt. Bleiht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im wesentlichen unverändert. — Disulfitverbindung. Weißes krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle. F: 119°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (ST., BR., *B.* **30**, 1634).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 216° (Zers.); schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther (ST., BR., *B.* **30**, 1633).

Orthoameisensäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester, Tris-[4-nitro-phenyl]-orthoformiat $C_{19}H_{13}O_9N_3 = CH(O\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_3$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol-Natrium, 2 Mol.-Gew. Chloroform und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **26**, 446). — Nadeln (aus Benzol). F: 232°. Nicht destillierbar. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Essigsäure-[4-nitro-phenyl]-ester, [4-Nitro-phenyl]-acetat $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Nitro-phenol und Essigsäureanhydrid in siedendem Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Aus p-Nitro-phenol, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, NOELTING, MICHEL, *B.* **25**, 3336 Anm.). — Breite Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 81—82°; sehr leicht löslich in kaltem Benzol, leicht in heißem Wasser und den üblichen Solvenzien (G., N., M.). — Läßt sich mit Zinkstaub und Salmiak zu p-Azoxyphenol-acetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2N_2O$ reduzieren (WOHL, *B.* **36**, 4150).

α-Brom-propionsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und p-Nitro-phenol-Natrium in Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3860). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: 42—46°. Löslich in Alkohol usw.

α-Brom-buttersäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 48—49° (B., *B.* **39**, 3860).

α-Brom-isobuttersäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. Tafeln und Prismen (aus Ligroin). F: 79—80° (B., *B.* **39**, 3860).

α-Brom-isovaleriansäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{11}H_{12}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. Täfelchen (aus Ligroin). F: 42—43° (B., *B.* **39**, 3860).

Oxalsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester, Bis-[4-nitro-phenyl]-oxalat $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Diphenyloxalat beim Nitrieren oder beim Erhitzen mit p-Nitrophenol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3438, 3451). — Nadeln. F: 258°; unlöslich.

Bernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester, Bis-[4-nitro-phenyl]-succinat $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Nitrieren von Diphenylsuccinat mit rauchender Salpetersäure, sowie aus Succinylchlorid und p-Nitro-phenol (B., v. H., *B.* **35**, 4082). — Säulen (aus Xylol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht in Eisessig, Aceton.

Kohlensäure-methylester-[4-nitro-phenyl]-ester, Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf p-Nitro-phenol in alkal. Lösung (UPSON, *Am.* **32**, 14). — Weiße Masse. F: 111—112°. Löslich in Äther und Alkohol.

Kohlensäure-äthylester-[4-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Äthylphenylcarbonat mit rauchender Salpetersäure (RANSOM, *B.* **31**, 1064; *Am.* **23**, 48; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **33**, 710). Man schüttelt p-Nitro-phenol, gelöst in Kalilauge, mit Chlorameisensäureäthylester (RANSOM). — Weiße Nadeln (aus Äther, Ligroin oder Alkohol). F: 67—68° (R.), 65—66° (A. L., L. L., P.).

Kohlensäure-[4-nitro-phenyl]-ester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylcarbamidsäurechlorid (Bd. IV, S. 120) mit 1 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol (A. L., L. L., P., *Bl.* [3] **33**, 712). — Nur als Sirup erhalten.

4-Nitro-phenoxyessigsäure, 4-Nitro-phenylätherglykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem 2-Nitro-Derivat aus Phenylätherglykolsäure (S. 161) und durch ein Kältegemisch gekühlter rauchender Salpetersäure (D: 1,44) (PRATESI, *G.* **21** II, 403). Aus p-Nitro-phenol-Natrium und überschüssigem chloressigsaurem Natrium beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 290). Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenoxyessigester (s. u.) mit konz. Natronlauge (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 114). Beim Erhitzen der 4-Nitro-phenoxymalonsäure (S. 235) auf 170° (BISCHOFF, *B.* **40**, 3147). — Blättchen (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 183—184° (K.; B.), 183° (F.). Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,53\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 185). — $NaC_8H_6O_5N + 3H_2O$. Farblose (HANTZSCH, PICTON, *B.* **42**, 2128) Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). Wird wasserfrei bei 100° (F.). — $Cu(C_8H_6O_5N)_2 + 10H_2O$. Himmelblaue Nädelchen (aus Wasser). Wird wasserfrei bei 150°; verpufft bei schnellem Erhitzen (F.). — $Ba(C_8H_6O_5N)_2 + 10H_2O$. Farblose (H., PI.) Schuppen (aus Wasser). Wird wasserfrei bei 150° (F.).

4-Nitro-phenoxyessigsäure-methylester $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol durch HCl oder H_2SO_4 (FUCHS, D. R. P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). — F: 100—101°.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Trocknes 4-Nitro-phenol-Natrium und Chloressigester werden im Ölbade auf 180° 5 Stdn. erhitzt (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 113). Aus der Säure und Alkohol durch H_2SO_4 oder HCl (FUCHS, D. R. P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 75—76° (K.; BISCHOFF, *B.* **40**, 3147), 73—74° (F.). Kp_{15}: 203—206° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther (K.).

4-Nitro-phenoxyessigsäure-propylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Propylalkohol durch HCl oder H_2SO_4 (FUCHS, D. R. P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). — F: 75—76°.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-amid $C_8H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der 4-Nitro-phenoxyessigsäure durch Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak (FUCHS, D. R. P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). Aus p-Nitro-phenol-Kalium und Chloressigsäureamid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Farblose Prismen. F: 154—156° (A.-G.), 156—158° (F.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol; geruchlos (A.-G.).

α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure, 4-Nitro-phenyläthermilchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der o-Verbindung durch Nitrieren von α-Phenoxy-propionsäure mit rauchender Salpetersäure im Kältegemisch (BISCHOFF, *B.* **33**, 930). Durch Verseifung des Äthylesters (B., *B.* **33**, 1601). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 142,5—143°; schwer löslich in Wasser, CS_2, Chloroform, Ligroin, leicht in Äther, Alkohol, Eisessig (B., *B.* **33**, 1601).

α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1600). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 59—61,5°. Kp_4: 195,5°.

α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure-chlorid $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure und PCl_5 (B., *B.* **39**, 3860). — Öl.

α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure-chlorid und p-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3861). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme.

α-[4-Nitro-phenoxy]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1601). — Blättchen (aus Wasser). F: 116°. Schwer löslich in Ligroin, CS_2, kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

α-[4-Nitro-phenoxy]-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1601). — Hellgelbes Öl. Kp_{18}: 207—208°.

α-[4-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1601). — Prismen (aus Wasser).

α-[4-Nitro-phenoxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobuttersäure-äthylester (B., *B.* **33**, 1601). — Öl. Kp_{13}: 190°.

α-[4-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (B., *B.* **33**, 1602). — Blättchen (aus Wasser mit etwas Alkohol). F: 134—135°.

α-[4-Nitro-phenoxy]-isovaleriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Ausbeute aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1601). — Öl. Kp_{10}: ca. 200°.

4-Nitro-phenoxymalonsäure $C_9H_7O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dimethylesters (s. u.) mit konz. wäßr. Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **40**, 3146). — Nadeln (aus Äther). Sintert bei 160°. Schwer löslich in Ligroin, Benzol; löslich in Eisessig, Alkohol, Wasser, leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig. — Zerfällt bei 168—170° in 4-Nitro-phenoxyessigsäure und CO_2. Die unreine Säure geht beim Stehen allmählich in 4-Nitro-phenoxyessigsäure über.

4-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormalonsäuredimethylester mit p-Nitro-phenol-Natrium auf 150—170° (B., *B.* **40**, 3145). Aus Brommalonsäuredimethylester und p-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3145). — Hellgelbe Prismen oder Nadeln. F: 101°. Kp_{15}: 221—222° (geringe Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, Ligroin. Färbt sich mit wäßr. Alkalien gelb. — Einw. von Jod auf die Natriumverbindung: B., *B.* **40**, 3166. Diese gibt mit Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester in siedendem Xylol die A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters (S. 236—237) und den Bis-[4-nitro-phenoxy]-äthantetracarbonsäure-tetramethylester (S. 236), in Aceton die oben genannte A-Form, in warmem Methylalkohol die A- und B-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters (B., *B.* **40**, 3163). — $NaC_{11}H_{10}O_7N$. Braungelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen; wird beim Liegen citronengelb; löslich in Methylalkohol oder Alkohol mit gelber bis gelbroter Farbe (B., *B.* **40**, 3146).

4-Nitro-phenoxymalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlormalonsäurediäthylester und p-Nitro-phenol-Natrium bei 170—180° oder aus Brommalonsäurediäthylester und p-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3148). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 86°; Kp_{15}: 241—242° (geringe Zers.); schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Eisessig (B., *B.* **40**, 3148). Die Natriumverbindung liefert mit Jod A- und B-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylesters (S. 237) (B., *B.* **40**, 3170). Sie gibt mit Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester in siedendem Xylol die A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylesters und Bis-[4-nitro-phenoxy]-äthantetracarbonsäure-tetraäthylester und in warmem Alkohol A- und B-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylesters (B., *B.* **40**, 3169). — $NaC_{13}H_{14}O_7N$. Braungelbes, anscheinend krystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen; löslich in Alkoholen mit roter Farbe; färbt sich beim Liegen heller; regeneriert mit Säuren sofort, mit Wasser langsam den Ester (B., *B.* **40**, 3148).

[4-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-dimethylester, α-[4-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobernsteinsäure-dimethylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3149). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°.

[4-Nitro-phenoxy]-methyl-malonsäure-diäthylester, α-[4-Nitro-phenoxy]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und α-Brom-isobernsteinsäure-diäthylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3149). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141—142°.

[4-Nitro-phenoxy]-äthyl-malonsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und Äthylbrommalonsäuredimethylester in siedendem Benzol (B., *B.* **40**, 3149). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 173—174°.

[4-Nitro-phenoxy]-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{19}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Natrium und Äthylbrommalonsäurediäthylester in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **40**, 3150). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142°.

α.β-Bis-[4-nitro-phenoxy]-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetramethylester $C_{22}H_{20}O_{14}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2\cdot CH_3)_2\cdot C(CO_2\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Natrium-4-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester und Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester in siedendem Xylol, neben anderen Produkten (BISCHOFF, *B.* **40**, 3163). — Blättchen oder abgestumpfte Pyramiden (aus Benzol). F: 203° (B., *B.* **40**, 3175). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge eine Rohsäure, die bei 95° CO_2 abspaltet und bei 140° p-Nitro-phenol und Bernsteinsäure liefert.

α.β-Bis-[4-nitro-phenoxy]-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{26}H_{28}O_{14}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Natrium-4-Nitro-phenoxymalonsäure-diäthylester und Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester in siedendem Xylol, neben anderen Produkten (B., *B.* **40**, 3169). — Gelbstichige Nadeln (aus Alkohol). F: 107—109°; schwer löslich in Ligroin, Äther, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, leicht löslich in Chloroform (B., *B.* **40**, 3176).

Glyoxylsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-acetal, Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure $C_{14}H_{10}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure auf 170° oder durch Kochen dieser Säure mit Wasser, sowie beim Erhitzen der

rohen Säure auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **40**, 3172). Aus der A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters, gelöst in Aceton, und methylalkoholischem Natrium-methylat, neben anderen Produkten (B., *B.* **40**, 3162). — Nadeln (aus Wasser). F: 188° bis 189°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin, Benzol, leicht in Alkohol, Äther. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 195—200° unter Bildung von p-Nitro-phenol und CO_2.

Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure und Methylalkohol durch HCl (B., *B.* **40**, 3174). Beim Kochen der A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters mit Kaliummethylat in Methylalkohol und CH_3I (B., *B.* **40**, 3171). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 146°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig.

Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure und Alkohol durch HCl (B., *B.* **40**, 3175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, löslich in Alkohol.

Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure, Mesoxalsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-acetal $C_{15}H_{10}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester oder dem Diäthylester der Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure durch siedende wäßr. Kalilauge (B., *B.* **40**, 3170). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in warmem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin, löslich in Eisessig (unter Zers.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester. — Zerfällt, ohne dabei zu schmelzen, bei 127—129° in CO_2 und Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure. Diese entsteht auch beim Eindunsten oder Kochen der wäßr. Lösung. Beim Kochen des Silbersalzes mit CH_3I und Benzol entsteht die A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters; beim Sättigen der Lösung der Säure in Methylalkohol mit HCl entstehen beide Formen. — $Na_2C_{15}H_8O_{10}N_2$. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, schwer in Alkohol.

Methoxy-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester, Mesoxalsäuredimethylester-methyl-[4-nitro-phenyl]-acetal $C_{12}H_{13}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester und Natriummethylat in Methylalkohol (B., *B.* **40**, 3167). — Blättchen (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 65—67°. Kp_{12}: 188°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Tritt in zwei Modifikationen auf (A-Form, F: 175°; B-Form, F: 136°), die sich durch Krystallisation aus Methylalkohol trennen lassen (BISCHOFF, *B.* **40**, 3153, 3158, 3162).

A-Form. *B.* Entsteht neben der B-Form aus Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure, Methylalkohol und HCl (B., *B.* **40**, 3162), aus p-Nitro-phenol-Natrium und Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3158), aus Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester und Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester in warmem Methylalkohol (B., *B.* **40**, 3165), sowie aus Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester in Methylalkohol durch ätherische Jodlösung (B., *B.* **40**, 3166). Die A-Form wurde ferner erhalten aus dem Silbersalz der Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure durch Kochen mit CH_3I und Benzol (B., *B.* **40**, 3172), aus Chlorbrom- oder Dibrom-malonsäure-dimethylester und p-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol (*B.* **40**, 3157, 3158), aus Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester durch methylalkoholisches Natrium-methylat (B., *B.* **40**, 3167), aus Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester und Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester in siedendem Xylol oder siedendem Aceton (BISCHOFF, *B.* **40**, 3163, 3165). — Mikroskopische, vierseitige, schiefwinklige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 175°; sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, leicht in Chloroform, Eisessig (B., *B.* **40**, 3158, 3159). Molekularrefraktion: B., *B.* **40**, 3160. Löst sich in wäßr.-alkoh. Alkalien mit gelber Farbe; Verseifungsgeschwindigkeit: B., *B.* **40**, 3161. — Gibt in Aceton-Lösung mit methylalkoholischem Natriummethylat Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure und die B-Form des Esters. Beim Kochen mit methylalkoholischem Kaliummethylat und CH_3I entsteht Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäure-methylester.

B-Form. *B.* Entsteht bei verschiedenen Reaktionen neben der A-Form; s. o. Entsteht neben anderen Produkten aus der A-Form, gelöst in Aceton, durch methylalkoholisches Natriummethylat (B., *B.* **40**, 3162). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 136°; zersetzt sich bei der Destillation unter 20 mm Druck; im allgemeinen leichter löslich als die A-Form; löslich in wäßr.-alkoh. Alkalien mit gelber Farbe (B., *B.* **40**, 3159, 3161). Molekularrefraktion: B. Verseifungsgeschwindigkeit: B.

[4-Nitro-phenoxy]-brommalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{10}O_7NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Brom in 4-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester unter Erwärmen auf 170° (B., *B.* **40**, 3146). — Gelbstichige Nadeln oder Tafeln (aus Methylalkohol). F: 112°; schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Eisessig (B., *B.* **40**, 3146). — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischem Natrium-methylat die A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters und Methoxy-

[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester (B., *B.* **40**, **3167**). Gibt in siedendem Xylol mit p-Nitro-phenol-Natrium A- und B-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylesters, mit Natrium-4-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester in siedendem Xylol die A-Form des genannten Esters und Bis-[4-nitro-phenoxy]-äthantetracarbonsäure-tetramethylester, mit Natrium-4-Nitro-phenoxymalonsäure-dimethylester in siedendem Aceton die A-Form, in warmem Methylalkohol die A- und B-Form obigen Esters (B., *B.* **40**, 3158, **3163**, **3165**).

Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Tritt in zwei Modifikationen auf (A-Form, F: 144°; B-Form, F: 119°), die sich durch Krystallisation aus Äthylalkohol trennen lassen (Bischoff, *B.* **40**, 3168).

A-Form. *B.* Entsteht neben der B-Form beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure (B., *B.* **40**, 3169), aus Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester und Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester in warmem Alkohol (B., *B.* **40**, 3169), aus Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester in Alkohol und Jod in Äther (B., *B.* **40**, 3170). Die A-Form wurde ferner erhalten aus Dichlormalonsäurediäthylester und p-Nitro-phenol-Natrium bei 200°, sowie aus Chlorbrom- oder Dibrommalonsäurediäthylester oder Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester und p-Nitrophenol-Natrium in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3169). Neben anderen Produkten aus Brom-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylester und Natrium-[4-Nitro-phenoxy]-malonsäurediäthylester in siedendem Xylol (B., *B.* **40**, 3169). — Sechsseitige Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig.

B-Form. *B.* Entsteht bei verschiedenen Reaktionen neben der A-Form; s. o. — Schwach gelbstichige Nadeln (aus Alkohol). F: 119°; zersetzt sich bei der Destillation unter 20 mm Druck; leichter löslich als die A-Form (B., *B.* **40**, 3168).

[4-Nitro-phenoxy]-brommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{14}O_7NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht analog dem Dimethylester (s. o.) (B., *B.* **40**, 3148). — Nadeln oder Tafeln. F: 95°; schwer löslich in Ligroin, Äther, löslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Eisessig (B., *B.* **40**, 3148). — Gibt mit p-Nitro-phenol-Natrium in siedendem Xylol die A-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylesters, mit Natrium-4-Nitrophenoxymalonsäure-diäthylester in siedendem Xylol die genannte A-Form und Bis-[4-nitrophenoxy]-äthantetracarbonsäure-tetraäthylester, und in warmem Alkohol die A- und B-Form des Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure-diäthylesters (B., *B.* **40**, 3169).

[β-Amino-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther, β-[4-Nitro-phenoxy]-äthylamin $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[4-nitrophenyl]-äther (S. 232) mit alkoh. Ammoniak (Weddige, *J. pr.* [2] **24**, 254). — Gelbe glänzende Schuppen (aus heißem Wasser). F: 108—109°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Methansulfonsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_7H_7O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot O_2S \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von 5 g Methansulfonsäurephenylester in 12 g konz. Schwefelsäure mit 2,3 g Kaliumnitrat, gelöst in 10 g konz. Schwefelsäure, und gießt nach einem Tage auf Eiswasser (Schall, *J. pr.* [2] **48**, 247). — Krystalle (aus Benzol). F: 94° bis 95°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

Phosphorsäure-mono-[4-nitro-phenyl]-ester, Mono-[4-nitro-phenyl]-phosphat, Mono-[4-nitro-phenyl]-phosphorsäure $C_6H_6O_6NP = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von Phosphorsäuremonophenylester in gut gekühlte Salpetersäure (D: 1,5); man verdünnt die Lösung mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (Rapp, *A.* **224**, 159). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser und Eisessig, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Wasser. — Liefert beim Nitrieren Pikrinsäure.

Phosphorsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-ester, Bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat, Bis-[4-nitro-phenyl]-phosphorsäure $C_{12}H_9O_8N_2P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Phosphorsäurediphenylester in gut gekühlte Salpetersäure (D: 1,5); man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (Rapp, *A.* **224**, **161**). Man versetzt die alkoh. Lösung des Phosphorsäurediphenylesters in einer flachen Schale langsam mit Salpetersäure; beim Abdunsten über konz. Schwefelsäure im Vakuum krystallisiert das Nitroprodukt aus (R., *A.* **224**, 162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol. — Zersetzt sich beim Abdampfen mit verd. Salpetersäure.

Phosphorsäure-äthylester-bis-[4-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat $C_{14}H_{13}O_8N_2P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Phosphorsäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester mit Alkohol (Rapp, *A.* **224**, 164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

Phosphorsäure-tris-[4-nitro-phenyl]-ester, Tris-[4-nitro-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{12}O_{10}N_3P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus p-Nitro-phenol und PCl_5, neben wenig p-Chlor-

nitrobenzol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 2, 116; *Z.* 1870, 230). Aus trocknem p-Nitrophenol-Kalium und $POCl_3$ (RAPP, *A.* 224, 166). — *Darst.* Durch Eintragen von Phosphorsäuretriphenylester in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) (RAPP, *A.* 224, 162). — Schuppen (aus siedendem Alkohol). F: 148° (E., L.), 155° (R.). Unlöslich in Chloroform, Benzol, leicht löslich in Eisessig (R.); unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (E., L.). — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol Phosphorsäure-äthylester-bis-[4-nitro-phenyl]-ester (R.).

Methyl-[3-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 3-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des bei der Diazotierung von 2.3-Dinitro-4-amino-anisol (Syst. No. 1852) in Gegenwart von HCl entstehenden Chlordiazoniumsalzes mit Alkohol (MELDOLA, EYRE, *Soc.* 81, 995). — Weiße Nadeln. F: 54°. Leicht löslich.

4-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Kali, neben anderen Produkten (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1600). Beim Chlorieren von o-Nitro-phenol (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195). Aus o-Nitro-anisol und Sulfurylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 74, 95). Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) in Eisessig mit Nitrit und kocht das Produkt mit CuCl (MELDOLA, HAY, *Soc.* 91, 1485). — *Darst.* Man trägt p-Chlor-phenol in ein Gemenge von 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) und 15 Tln. Wasser ein, läßt 4 Tage stehen, führt das abgeschiedene Chlornitrophenol in das Natriumsalz über, krystallisiert dieses um, zerlegt durch Salzsäure und reinigt das freie Chlornitrophenol durch Destillation mit Wasser (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 191; vgl. F., *B.* 6, 135). — Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* 3, 395; *J.* 1879, 512; LA VALLE, *G.* 10, 2; *J.* 1880, 625; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 132). F: 86° (L.), 86—87° (F., S.), 87° (M., H.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (F., S.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Wasser (F., S.). Gibt mit $1 NH_3$ ein rotes Salz, mit $2 NH_3$ bei —15° ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* 1909 II, 805). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig 4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol (LING, *Soc.* 51, 787; 55, 588; UPSON, *Am.* 32, 31). — $NH_4C_6H_3O_3NCl$. Orangefarbene Nadeln. Flüchtig mit Wasserdampf (F., S.). — $LiC_6H_3O_3NCl + \frac{1}{2} H_2O$. Orangefarben (Ko., *B.* 42, 173). — $NaC_6H_3O_3NCl + H_2O$. Rote Prismen (F., S.). — $AgC_6H_3O_3NCl$. Bräunlichrote Nadeln (aus siedendem Wasser) (F., S.). — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + 4 H_2O$ (F., *A.* 173, 317).

Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit methylalkoholischem Alkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 137956; *C.* 1903 I, 112; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 140133; *C.* 1903 I, 797). Aus p-Chlor-anisol (S. 186—187) und 1 Tl. rauchender Salpetersäure (D: 1,4) (REVERDIN, *B.* 29, 2599; *Bl.* [3] 17, 119; *J.* 1896, 1157; R., ECKHARD, *B.* 32, 2623; *J.* 1899, 1625). Aus o-Nitro-anisol durch Einw. von Chlor in Gegenwart von Ameisensäure, Essigsäure oder Chloressigsäure (OEHLER, D. R. P. 161664; *C.* 1905 II, 183). Aus o-Nitro-anisol und Sulfurylchlorid (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 74, 94). — Gelbe Blättchen (aus Benzin), Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 97,5° (korr.) (R., *B.* 38, 1689). Flüchtig mit Wasserdampf (R., E.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin (R.); schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Äther (Bad. A. u. S.).

Äthyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt ein Gemenge von Phenetol und Kaliumchlorat allmählich mit konz. Salzsäure, wäscht das Produkt mit Wasser, destilliert und behandelt dann mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure (HALLOCK, *Am.* 2, 258; *B.* 14, 37). Aus 4-Chlor-2-nitro-phenol-Silber und C_2H_5I in der Hitze (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 193). — Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 61—62° (F., S.), 61° (H.).

Essigsäure-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-ester, [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenol, geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 100° (UPSON, *Am.* 32, 37). — F: 47—48°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol.

Kohlensäure-äthylester-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_8O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenol und Chlorameisensäureäthylester in KOH (U., *Am.* 32, 23). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°.

5-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 262) mit Natronlauge (D: 1,13) am Kühler (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 768). Durch Eintragen von m-Chlor-phenol in abgekühlte Salpetersäure (D: 1,42), Fällen mit Wasser und Destillieren des Niederschlages mit Wasserdampf (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). — *Darst.* Man leitet salpetrige Säure in eine wäßr. Lösung von salpetersaurem m-Chlor-anilin und destilliert hierauf (U., *B.* 11, 1162). — Citronengelbe feine Prismen (aus Wasser); sublimiert in feinen Nadeln (L.). Schmilzt bei 38,9°; kühlt man die geschmolzene Substanz durch Wasser ab, so schmilzt sie bei 32,7°, nach einigen Tagen zeigt die Probe wieder den

höheren Schmelzpunkt (L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Alkohol, Äther (L.). — $NaC_6H_3O_3NCl$. Scharlachrote flache Prismen (aus Wasser), Nädelchen (aus Alkohol). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (L.). — $AgC_6H_3O_3NCl$. Zinnoberrote Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser (L.). — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + H_2O$. Feine scharlachrote Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (L.).

Methyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol und methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, *R.* **21**, 321). Durch Erwärmen von 5-Chlor-2-nitro-phenol-Silber mit Methyljodid (UHLEMANN, *B.* **11**, 1162). — Schwach gelbgrün gefärbte Nadeln (aus Alkohol). F: 70,5° (U.), 71° (B., *R.* **21**, 321). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,52) in 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol verwandelt (B., *R.* **23**, 122). Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und H_2SO_4 ergibt 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol (B., *R.* **21**, 323). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° entsteht 5-Chlor-2-nitro-anilin (U.). Bei 3-stdg. Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat auf 150° entstehen 4-Nitro-resorcin-dimethyläther und 4-Nitro-resorcin-1-methyläther (B., *R.* **21**, 322).

Äthyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Natriumäthylat (BLANKSMA, *R.* **21**, 322). Aus 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol durch alkoh. Natron (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 110; Ж. **9**, 111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63° (B., K.), 63° (BL., *R.* **21**, 322). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol (BL., *R.* **23**, 123). Beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure entsteht 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenetol (BL., *R.* **21**, 325).

Acetonyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-nitro-phenoxyaceton $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 5-Chlor-2-nitro-phenol-Kalium mit 10 g Chloraceton und 15 g trocknem Aceton auf 130—150° (STOERMER, FRANKE, *B.* **31**, 758). — Nadeln. F: 86°. — Liefert beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in alkoh. Lösung 7-Chlor-3-methyl-phenmorpholin $\begin{matrix} ClC:CH \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \\ HC:CH \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C}H \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4194).

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_4N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Flockiges Krystallpulver (aus Alkohol). F: 195° (S., F., *B.* **31**, 758).

6-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus m-Chlor-nitrobenzol in Benzol durch gepulvertes Ätzkali (WOHL, D. R. P. 116790; *C.* **1901** I, 149). Entsteht neben 2-Chlor-4-nitro-phenol beim Behandeln von o-Chlor-phenol mit kalter verd. Salpetersäure (aus gleichen Tln. Salpetersäure [D: 1,36] und Wasser) (FAUST, MÜLLER, *B.* **5**, 778; *A.* **173**, 306). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Riecht safranartig. — F: 70—71° (W.), 70° (F., M.). Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen; wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform (F., M.). — $KC_6H_3O_3NCl$. Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., M.). — $AgC_6H_3O_3NCl$. Carmoisinrote Blättchen (aus heißem Wasser) (F., M.). — $Ca(C_6H_3O_3NCl)_2 + H_2O$. Rotbraune Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., M.). — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + H_2O$. Kupferbraune Blätter. Schwer löslich in Wasser (F., M.).

Kohlensäure-äthylester-[6-chlor-2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[6-chlor-2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_8O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-phenol und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Alkali (UPSON, *Am.* **32**, 26). — Bei —15° nicht erstarrendes Öl.

2-Chlor-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 996. — *B.* Aus gepulvertem m-Nitro-phenol und 1 Mol.-Gew. trocknem Chlor (SCHLIEPER, *B.* **26**, 2466). — Krystalle (aus Wasser). F: 120°.

Methyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther, 2-Chlor-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-3-nitro-phenol mit Natriummethylat und CH_3I (SCHLIEPER, *B.* **26**, 2466). — Hellgelbe Nadeln oder Säulen (aus Ligroin). F: 90°.

4-Chlor-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1322). — Nadeln (aus Wasser). F: 126—127°.

Äthyl-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-3-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenetol (Syst. No. 1852) durch Diazotieren und Behandeln mit CuCl (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 157). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). In allen Mitteln außer Wasser leicht löslich.

Essigsäure-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-ester, [4-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 83—85° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1323).

5-Chlor-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus seinem Methyläther (S. 240) und Salzsäure bei 165° (BLANKSMA, *R.* **27**, 28). — Sublimierbare Krystalle. F: 147°.

Methyl-[5-chlor-3-nitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-1.3-dinitro-benzol durch siedendes methylalkoholisches Natriummethylat (Ausbeute 10%) (DE KOCK, *R.* **20**, 113). Aus 5-Nitro-3-amino-anisol (Syst. No. 1840) durch Diazotierung und Umsetzung des Diazoniumsalzes mit CuCl (BLANKSMA, *R.* **27**, 28). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101° (B.), 91° (DE K.).

6-Chlor-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) nach SANDMEYERS Methode (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1326). — Nadeln (aus Wasser). F: 118—119°.

Methyl-[6-chlor-3-nitro-phenyl]-äther, 6-Chlor-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2625; *J.* **1899**, 1625). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 83°; flüchtig mit Wasserdampf (R., E.). — Geht durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in 6-Chlor-2.3 (oder 3.4)-dinitro-anisol über (R., PHILIPP, *B.* **36**, 3775; *Bl.* [3] **33**, 1321; *C.* **1906** I. 233).

Äthyl-[6-chlor-3-nitro-phenyl]-äther, 6-Chlor-3-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-phenetol (Syst. No. 1838) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 158). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 64°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

2-Chlor-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 6-Chlor-2-nitro-phenol beim Behandeln von o-Chlor-phenol mit kalter verd. Salpetersäure (aus gleichen Teilen Salpetersäure [D: 1,36] und Wasser); die beiden Isomeren werden durch die Barytsalze getrennt; das des 6-Chlor-2-nitro-phenols ist in Wasser viel weniger löslich (FAUST, MÜLLER, *B.* **5**, 778; *A.* **173**, 306). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes, mit Wasser überschichtetes (ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 14; *J.* **1872**, 398) oder in heißem Wasser gelöstes (MÜLLER, *Ar.* **203**, 104; *J.* **1873**, 407) p-Nitro-phenol. Aus 4-Nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) durch SANDMEYERS Reaktion (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1328). Durch Behandeln von 6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) mit Äthylnitrit (FAUST, *Z.* **1871**, 339; *J.* **1871**, 470). — *Darst.* Man löst in einem dickwandigen Kolben 25 g p-Nitrophenol in 1 Liter warmer konz. Salzsäure, läßt erkalten und gießt durch ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr in den vorher luftleer gepumpten Kolben die Lösung von 7,344 g Kaliumchlorat in 150 ccm Wasser (KOLLREPP, *A.* **234**, 3). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 111° (F.), 110° (KOL.). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig (F., M.; KOL.). Sehr löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (F.; KOL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8 \times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 301). Bindet $2NH_3$ (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $KC_6H_3O_3NCl + H_2O$. Braune Nadeln. In Wasser leicht löslich (F., M.). — $AgC_6H_3O_3NCl$. Kupferbraune blättrige Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (F., M.). — $Ca(C_6H_3O_3NCl)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser nicht ganz leicht löslich (F., M.). — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + 7H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (F., M.).

Methyl-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Chlor-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von o-Chlor-anisol in 1 Tl. rauchender Salpetersäure (D: 1,4) (FISCHLI, *B.* **11**, 1463; REVERDIN, *B.* **29**, 2598; *Bl.* [3] **17**, 118; R., ECKHARD, *B.* **32**, 2622; *J.* **1899**, 1625). Aus 4-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *Soc.* **20**, 88; *J.* **1866**, 459). — Nadeln (aus Alkohol); zu Drusen vereinigte Prismen (aus Äther). F: 93—94° (F.), 95° (R.). Nicht sehr leicht löslich in siedendem Alkohol (F.). — Mit Salpetersäure (D: 1,52), sowie mit Salpeterschwefelsäure entsteht 6-Chlor-2.4-dinitro-anisol (R., PHILIPP, *B.* **36**, 3774; *Bl.* [3] **33**, 1320; *C.* **1906** I, 233).

Äthyl-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Chlor-4-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von o-Chlor-phenetol in gekühlter Salpetersäure (D: 1,38) (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 156). Durch Behandeln von p-Nitro-phenetol mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HALLOCK, *Am.* **3**, 21; *B.* **14**, 37). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 78° (H.), 82° (R., D.).

Essigsäure-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-ester, [2-Chlor-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1328).

3-Chlor-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von m-Chlor-phenol mit Salpetersäure (D: 1,29), neben einem mit Wasserdampf flüchtigen Isomeren (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 143449; *C.* **1903** II, 320). — Nadeln (aus Benzol). F: 133°.

Methyl-[3.4-dichlor-2-nitro-phenyl]-äther, 3.4-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei Diazotierung des 2.3-Dinitro-4-amino-anisols

(Syst. No. 1852) in Gegenwart von HCl entstehenden Chlornitrodiazoniumsalz durch Erhitzen mit CuCl und Salzsäure (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 997). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Wasser, löslich in den meisten Lösungsmitteln. Färbt sich am Licht violett.

Methyl-[4.5-dichlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4.5-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2$ = $O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) und 1 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol (BLANKSMA, *R.* **21**, 421). — Farblose Krystalle. F: 86°.

4.6-Dichlor-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 264) mit Kalilauge (BLANKSMA, *R.* **27**, 47). Aus 2.4-Dichlor-phenol und rauchender Salpetersäure (F. FISCHER, *Z.* **1866**, 387; *J.* **1866**, 457; *A. Spl.* **7**, 185; vgl. auch: LAURENT, DELBOS, *A. ch.* [3] **19**, 380; *J.* **1847/48**, 540; ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 96). Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in o-Nitro-phenol, gelöst in 3 Mol.-Gew. Kalilauge (TARUGI, *G.* **30 II**, 491). Aus o-Nitro-anisol und Sulfurylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **74**, 95). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes 4-Chlor-2-nitro-phenol (FAUST, SAAME, *A. Spl.* **7**, 195). Aus 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) und rauchender Salpetersäure in Eisessig (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 98; *J.* **1886**, 1441). Aus p-Phenolsulfonsäure (Syst. No. 1551) durch Behandeln mit verd. Salpetersäure und darauffolgendes Chlorieren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 52). Aus 4.6-Dichlor-phenolsulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) und Salpetersäure (D: 1,36) (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1119; **25**, 93; *J.* **1871**, 473; **1872**, 606). Beim Chlorieren von 6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) (A., *Soc.* **24**, 1120; *J.* **1871**, 473; *B.* **7**, 405). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Chloroform), Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 398; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 134). F: 121—122° (FI.; FA., S.), 122—123° (A., *Soc.* **24**, 1120), 124° (B.). Sublimiert unter 100°; verpufft beim raschen Erhitzen (FI.). — D^{19}: 1,822 (FELS). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (FI., *A. Spl.* **7**, 185). Gibt mit 1 NH_3 ein orangefarbenes Salz, absorbiert bei —15° 2 NH_3 unter Bildung eines gelben Salzes (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — Beim Erwärmen mit Brom und Wasser entsteht Chlortribromchinon (Syst. No. 671) (LING, *Soc.* **51**, 783). Geht beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol über (PETERSEN, *A.* **157**, 164; vgl. *B.* **8**, 370). — $NH_4C_6H_2O_3NCl_2$. Orangerote Nadeln (LAURENT, DELBOS). Sublimiert bei 100°; verpufft bei raschem Erhitzen (FI., *A. Spl.* **7**, 186). — $NaC_6H_2O_3NCl_2$. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (FI.). — $KC_6H_2O_3NCl_2$. Dichroitische Blättchen (LA., D.); dunkelrote platte Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (FI.). — $KC_6H_2O_3NCl_2 + 1 H_2O$ (FAUST, *A.* **173**, 317; vgl. auch A., *Soc.* **25**, 96). — $Mg(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 2 H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (FI.). — $Ca(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser (LING, *Soc.* **55**, 61). — $Ca(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 4 H_2O$. Dunkelrote Nadeln oder Tafeln (LING, *Soc.* **55**, 61). — $Ba(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 2 H_2O$. Orangerote Nadelbüschel. Schwer löslich in Wasser (FI.). — $Zn(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 2 H_2O$. Gelbrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FI.). — $HO\cdot PbC_6H_2O_3NCl_2$. Gelbrot (FI.).

Methyl-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4.6-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2$ = $O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, *R.* **27**, 47). Aus 2.4-Dichlor-anisol und rauchender Salpetersäure bei +2° (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 517). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (H.; B.). Kp: ca. 260° (geringe Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H.).

Äthyl-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4.6-Dichlor-2-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenetol und rauchender Salpetersäure (F. FISCHER, *Z.* **1866**, 387; *J.* **1866**, 457; *A. Spl.* **7**, 188). Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol-Silber und C_2H_5I (F. FI., *A. Spl.* **7**, 188). — Sublimierbare Prismen (aus Alkohol). F: 29°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Essigsäure-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-ester, [4.6-Dichlor-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4.6-Dichlor-2-nitro-phenols und Acetylchlorid (F. FISCHER, *A. Spl.* **7**, 188). — Weiße Nadelbüschel (aus Chloroform). F: 77°.

Kohlensäure-äthylester-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_7O_5NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol in alkal. Lösung und Chlorameisensäure-äthylester (UPSON, *Am.* **32**, 30). — Gelbe Krystalle. F: 38—39°.

2.5-Dichlor-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 2.5-Dichlor-p-chinon-monoxim (Syst. No. 671) in gekühlte starke Salpetersäure (KEHRMANN, *B.* **21**, 3319). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Schmeckt nicht bitter.

2.6-Dichlor-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Durch Nitrierung von 2.6-Dichlor-phenol (TARUGI, *G.* **30 II**, 490). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes,

mit Wasser überschichtetes (SEIFART, *A. Spl.* 7, 198) oder in heißem Wasser gelöstes (MÜLLER, *Ar.* **203**, 104; *J.* **1873**, 407) p-Nitro-phenol. Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in p-Nitro-phenol, gelöst in 3 Mol.-Gew. Kalilauge (T., *G.* **30** II, 492). Beim Nitrieren von 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) unterhalb 5° (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1116, 1118; *J.* **1871**, 472; Höchster Farbw., D. R. P. 123694; *C.* **1901** II, 798). — Die *Darst.* kann auf ähnliche Weise erfolgen, wie die des 2-Chlor-4-nitro-phenols (S. 240), man wendet die doppelte Menge Kaliumchlorat an (KOLLREPP, *A.* **234**, 8). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Eisessig), Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 125° (Zers.) (S.; KOL.). Mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig (S.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in Benzol; kaum löslich in Wasser (S.); wenig löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol (KOL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1\times10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 301). Gibt mit 2 NH_3 ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt neben N_2, NO und NO_2 2.6-Dichlor-chinon (Syst. No. 671) (ARMSTRONG, BROWN, *B.* **7**, 926); dieses entsteht auch bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure + rauchender Salpetersäure (A.). Kochende Salpetersäure erzeugt 6-Chlor-2.4-dinitrophenol (A.). Beim Erwärmen mit Brom und Wasser wird (unter Umlagerung) 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (Syst. No. 671) gebildet (LING, *Soc.* **51**, 786; **61**, 577). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff (Höchster F.). — $NH_4C_6H_2O_3NCl_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (SEIFART, *A. Spl.* 7, 199). — $NaC_6H_2O_3NCl_2 + 5 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $KC_6H_2O_3NCl_2 + H_2O$. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (KOLLREPP, *A.* **234**, 9). — $Cu(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 5 H_2O$. Gelbgrünliche Nadeln (aus heißem Wasser) (KOL.). — $AgC_6H_2O_3NCl_2$. Farblose verfilzte Nadeln (aus viel siedendem Wasser). Färbt sich am Licht gelb (S.). — $Mg(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 10 H_2O$. Rosetten von gelben Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — $Ca(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 9 H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 4 H_2O$. Braunrote Prismen oder Blätter (S.); flache hellrote Nadeln (S.; ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1117). Enthält nach LING (*Soc.* **51**, 786) nur $3^1/_2 H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (S.; A.). — $Ba(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 8 H_2O$. Gelbe Nadeln (MÜLLER, *Ar.* **203**, 1071; *J.* **1873**, 408). — $Cd(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (KOL.). — $Pb(C_6H_2O_3NCl_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Mattgelbe gezackte Blättchen (aus viel siedendem Wasser) (S.).

Äthyl-[2.6-dichlor-4-nitro-phenyl]-äther, 2.6-Dichlor-4-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol-Silber mit C_2H_5I (SEIFART, *A. Spl.* 7, 201). — F: 35°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenol $C_6H_2O_3NCl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester (Syst. No. 900) entstehen 2- und 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-ester, die durch Kali zu 2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenol verseift werden (DACCOMO, *B.* **18**, 1164; *J.* **1885**, 1242). Aus Propionsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester durch Nitrierung und Verseifung des Propionsäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-ester (s. u.) mit Kali (GUARESCHI, D., *B.* **18**, 1173). — Farblose Nadeln. F: 69° (D., *J.* **1885**, 1242; G., D.). Wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt (D., *B.* **18**, 1164; *J.* **1885**, 1242). — $NH_4C_6HO_3NCl_3$. Goldgelbe Nädelchen (D., *B.* **18**, 1164; *J.* **1885**, 1242). — $KC_6HO_3NCl_3 + H_2O$. Rote Krystalldrusen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., *B.* **18**, 1166; *J.* **1885**, 1243). — $AgC_6HO_3NCl_3$. Gelbe Nädelchen (D., *B.* **18**, 1164; *J.* **1885**, 1242). — $Ba(C_6HO_3NCl_3)_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (D., *B.* **18**, 1166; *J.* **1885**, 1243).

Methyl-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NCl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-anisol und gekühlter Salpeterschwefelsäure (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 524). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 48,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform,, Benzol, Äther, heißem Alkohol.

Propionsäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-ester, [2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenyl]-propionat $C_9H_6O_4NCl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 3.5-Dichlor-2-nitro-chinon beim Behandeln von Propionsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester (S. 192) mit Salpeterschwefelsäure (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1171). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. — Liefert bei weiterem Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dichlor-2-nitro-chinon.

2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol $C_6H_2O_3NCl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-phenol (F: 53°) (S. 190) mit konz. Salpetersäure (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 382). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (Zers.). Ziemlich leicht löslich. Der Staub reizt heftig zum Niesen.

Äthyl-[2.3.5 oder 2.3.6-trichlor-4-nitro-phenyl]-äther, 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenetol $C_8H_6O_3NCl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht das Natriumsalz des entsprechenden Trichlornitrophenols mehrere Stunden mit C_2H_5I (L., *J. pr.* [2] **33**, 383). — Nadeln. F: 68—69°.

4-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1.2-dinitro-benzol mit Natronlauge (D: 1,135) entsteht 5-Brom-2-nitro-phenol, neben wenig 4-Brom-2-nitro-phenol (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1159). Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine gekühlte Lösung von p-Brom-phenol in Eisessig (DAHMER, *A.* **333**, 353). Aus o-Nitro-phenol beim Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Brom (BRUNCK, *Z.* **1867**, 203; *J.* **1867**, 618; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch d. organ. Chem., Bd. III [Erlangen 1867], S. 54; KÖRNER, *Bull. Acad. roy. Belgique* [2] **24**, 176; *Z.* **1866**, 323; STAEDEL, *A.* **217**, 55). Durch Einw. von Wasser auf 5-Brom-3-nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) bei 210° (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2730). — *Darst.* 1 Vol. p-Brom-phenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, wird allmählich in 1 Mol.-Gew. rauchende Salpetersäure, verdünnt mit 10 Vol. Eisessig, unter Abkühlung eingetragen; nach kurzer Einw. gießt man in Wasser (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 170). Man reinigt durch Darstellung des Bariumsalzes (UPSON, *Am.* **32**, 27). Zur Darstellung aus p-Brom-phenol vgl. auch MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 682, 683. — Schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 436; *J.* **1877**, 547; PERUZZI; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* **4**, 132). F: 88° (Kö.; BRU.; U.), 89—90° (D.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, leicht in Äther (Kö.; H., BRE.) und Chloroform (H., BRE.). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimierbar (BRU.; Kö.). Gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit $1NH_3$ ein orangefarbenes, mit $2NH_3$ ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1906** II, 2009; **1909** II, 805). — Beim Behandeln mit Kaliumnitrat + Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (Kö.). Durch mehrstündige Einw. von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 687). — $C_6H_4O_3NBr + NH_3$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenol und Ammoniak in Äther oder Benzol (Ko., *B.* **42**, 171). Orangefarben; das Salz aus Benzol wird beim Stehen unter Benzol im verschlossenen Gefäß blutrot, verwandelt sich aber nach dem Abpressen wieder in das orangefarbene. — $C_6H_4O_3NBr + 2NH_3$. *B.* Aus festem 4-Brom-2-nitro-phenol und Ammoniakgas (Ko., *B.* **42**, 171). — $NaC_6H_3O_3NBr$. Tiefrote Nädelchen von goldgrünem Schimmer. Sehr löslich (H., BRE.). — $NaC_6H_3O_3NBr + \frac{1}{2}H_2O$. Rote Krystalle (Ko., *B.* **42**, 171). — $KC_6H_3O_3NBr + H_2O$. Blutrote Nadeln; wasserfrei braunrot mit grünlichem Metallglanz (Ko., *B.* **42**, 171). — $KC_6H_3O_3NBr + 2H_2O$. Luftbeständige blutrote Nadeln. In Wasser ziemlich löslich (Kö.; BRU.). — $AgC_6H_3O_3NBr$. Blutrote goldglänzende Blättchen (BRU.). — $Ba(C_6H_3O_3NBr)_2$ (Kö.; BRU.). Rote Blättchen, Nädelchen oder rhombenähnliche Tafeln von goldgrünem Glanz. In Wasser und Alkohol schwer löslich (H., BRE.). — $C_6H_4O_3NBr + CH_3 \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln (Ko., *B.* **42**, 171).

Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Nitrieren von p-Brom-anisol unter verschiedenen Bedingungen (REVERDIN, *J.* **1896**, 1157; *Bl.* [3] **17**, 118; *B.* **29**, 2598; **32**, 161 Anm.). Beim Kochen von 4-Brom-2-nitro-phenol-Silber mit CH_3I (STAEDEL, *A.* **217**, 56; vgl. KÖRNER, *Bull. Acad. roy. Belgique* [2] **24**, 176). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 85° (R.), 87° (Kö.), 88° (ST.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (ST.).

Äthyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Brom-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Nitrieren von p-Brom-phenetol (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 160; vgl. HALLOCK, *Am.* **3**, 20; *B.* **14**, 36). Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Brom-2-nitro-phenol-Kalium mit Alkohol und C_2H_5I auf 100° (ST., *A.* **217**, 57). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 47° (H.), 43° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.).

Kohlensäure-äthylester-[4-brom-2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_8O_5NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Durchscheinende Platten (aus Äther). F: 76° (UPSON, *Am.* **32**, 28).

5-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Hauptprodukt der Einw. von kochender Natronlauge (D: 1,135) auf 4-Brom-1.2-dinitro-benzol (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1160). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 44°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Äther, Ligroin leicht löslich. — $NaC_6H_3O_3NBr$. In Wasser leicht lösliche, dunkelrote Nadeln. — $AgC_6H_3O_3NBr$. Dunkelrot. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_3O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Nädelchen. In Wasser schwer löslich. — $Ba(C_6H_3O_3NBr)_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln. In Wasser schwer löslich. Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol und methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, *R.* **23**, 119). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat auf 150° 4-Nitro-resorcin-dimethyläther, beim Erhitzen mit Salpetersäure

(D: 1,52) 5-Brom-2.4-dinitro-anisol, beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure 3-Brom-2.4.6-trinitro-anisol.

6-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Entsteht beim Nitrieren von o-Brom-phenol in Eisessig, neben 2-Brom-4-nitro-phenol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 685). — Schwachgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68°. — $KC_6H_3O_3NBr + H_2O$. Rubinrote Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_6H_3O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Methyl-[6-brom-2-nitro-phenyl]-äther, 6-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-2-nitro-phenol-Silber mit Methyljodid und Methylalkohol (M., S., *Soc.* **73**, 686). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67°.

2-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHLIEPER, *B.* **26**, 2469. — *B.* Durch Behandeln von m-Nitro-phenol mit Brom (PFAFF, *B.* **16**, 612; LINDNER, *B.* **16**, 612; SCHLIEPER, *B.* **25**, 552). — Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 147° (L.), 147—148° (SCH., *B.* **25**, 553). Sublimierbar (PF.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, CS_2, Petroläther (PF.); leicht in Alkohol, Äther (L.). — Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und $SnCl_2$ zu m-Amino-phenol und wenig 2-Brom-3-amino-phenol reduziert (SCH., *B.* **25**, 553). — $NaC_6H_3O_3NBr + H_2O$. Gelbrot. Löslich in Wasser und Alkohol (PF.). — $KC_6H_3O_3NBr + 2H_2O$. Hellrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser (PF.; L.). — $AgC_6H_3O_3NBr$. Rotes Pulver (L.). — $Ba(C_6H_3O_3NBr)_2 + 4H_2O$. Orangerote Nadeln (L.).

Methyl-[2-brom-3-nitro-phenyl]-äther, 2-Brom-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-3-nitro-phenol mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid (PFAFF, *B.* **16**, 614). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°; leicht löslich in Alkohol und Äther (PF., *B.* **16**, 614). — Gibt mit $SnCl_2$ und Salzsäure m-Anisidin (PFAFF, *B.* **16**, 1139).

Äthyl-[2-brom-3-nitro-phenyl]-äther, 2-Brom-3-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brom-3-nitro-phenol-Silber und Äthyljodid (LINDNER, *B.* **16**, 612). — Gelbliche Prismen. F: 57° (L.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure entstehen m-Phenetidin und wenig 2-Brom-3-amino-phenetol (SCHLIEPER, *B.* **25**, 554).

4-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Man diazotiert 3-Nitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) in schwefelsaurer Lösung, versetzt mit einer konz. Kaliumbromidlösung, fügt Kupferpulver hinzu und erhitzt (HELLER, KAMMANN, *B.* **42**, 2197). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 147°.

5-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren einer Lösung von 5-Nitro-3-amino-phenol (Syst. No. 1840) in HBr mit Natriumnitrit und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Kupferpulver (H., K., *B.* **42**, 2195). Beim Erhitzen des 5-Brom-3-nitro-anisols mit 30%iger Salzsäure auf 165° (BLANKSMA, *R.* **27**, 29). — Krystalle (aus Wasser). F: 145° (B.; H., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (H., K.).

Methyl-[5-brom-3-nitro-phenyl]-äther, 5-Brom-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren des 5-Nitro-3-amino-anisols (Syst. No. 1840) und Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit CuBr (BLANKSMA, *R.* **27**, 28). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°.

6-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 2-Brom-5-nitro-3-amino-phenol (Syst. No. 1840) in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ und Erwärmen der gebildeten Lösung mit Alkohol auf dem Wasserbade (HELLER, KAMMANN, *B.* **42**, 2195). Aus 5-Nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) durch Diazotieren, Versetzen mit einer konz. Kaliumbromidlösung und Zersetzung mit Kupferpulver auf dem Wasserbade (H., K., *B.* **42**, 2197). — Fast farblose Stäbchen (aus Wasser). F: 118—119°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

2-Brom-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von o-Brom-phenol in Eisessig, neben 6-Brom-2-nitro-phenol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 685). Aus p-Nitro-phenol beim Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Brom (BRUNCK, *Z.* **1867**, **204**; *J.* **1867**, 619; vgl. KEKULÉ, Lehrb. d. organ. Chem., Bd. III [Erlangen 1867], S. 53; KÖRNER, *Bull. Acad. roy. Belgique* [2] **24**, 175; *Z.* **1868**, 323). Durch 4-stdg. Erwärmen von 2-Brom-4-nitro-phenetol mit verd. Schwefelsäure (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1491). — Weiße Nadeln (aus Chloroform, Äther oder wäßr. Alkohol). F: 113—114° (D., BU.), 112° (M., S.). Nicht unzersetzt flüchtig (BR.; KÖ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser (BR.; KÖ.). Gibt mit 1 NH_3 ein gelbes Salz; bindet unterhalb 0° 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $AgC_6H_3O_3NBr$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BR.). — $Ba(C_6H_3O_3NBr)_2$ + aq. Orangegelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nädelchen. Enthält nach KÖ. (*Bull. Acad. roy. Belgique* [2] **24**, 175) 3, nach BR. (*Z.* **1867**, 204) 6 H_2O.

Methyl-[2-brom-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Brom-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2 Tln. o-Brom-anisol in ein Gemisch von 1 Tl.

Essigsäure und 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) (REVERDIN, *B.* **29**, 2598; *J.* **1896**, 1157; *Bl.* [3] **17**, 118). Aus 2-Brom-4-nitro-phenol-Kalium, Methyljodid und Methylalkohol bei 105—110° (STAEDEL, *A.* **217**, 66). Entsteht in kleiner Menge beim Lösen von 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure (Syst. No. 1069) in rauchender Salpetersäure (BALBIANO, *G.* **14**, 238). Aus 4-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (GRIESS, *Soc.* **20**, 88; *J.* **1866**, 459). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Sublimierbar (G.). F: 106°; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, ziemlich in heißem Wasser (ST.).

Äthyl-[2-brom-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Brom-4-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-1-nitro-benzol durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylat in Gegenwart von Natrium-Acetessigester oder Natrium-Malonester (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1489). Beim Behandeln von p-Brom-phenetol mit Salpetersäure (D: 1,485) bei —10° (unter Wanderung des Broms) (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 160). Durch Nitrierung von o-Brom-phenetol (R., DÜ., *B.* **32**, 162). Durch Erhitzen von p-Nitro-phenetol mit 2 Mol.-Gew. Brom auf 100° (PIUTTI, *G.* **27** II, 189; *B.* **30**, 1173). Aus 2-Brom-4-nitro-phenol-Kalium, Äthyljodid und Alkohol bei 100° (STAEDEL, *A.* **217**, 67). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (ST.; P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.).

6-Chlor-4-brom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NClBr = O_2N\cdot C_6H_2ClBr\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von 4-Brom-2-nitro-phenol (LING, *Soc.* **51**, 791). — *Darst.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen einer Eisessiglösung von 2-Chlor-4-brom-phenol mit Salpetersäure (D: 1,42) in geringem Überschuß (LING, *Soc.* **55**, 585, 587). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (GOSSNER, *Z. Kr.* **40**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 135). F: 114° (L., *Soc.* **55**, 585), 112° (Go.). D: 2,111 (Go.). Gibt mit $1NH_3$ ein orangefarbenes, bei —15° mit $2NH_3$ ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom und Wasser auf 100° Chlortribromchinon, 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol und 6-Chlor-2-brom-4-nitro-phenol (L., *Soc.* **55**, 585). Beim Erwärmen der Eisessiglösung mit Salpetersäure entsteht 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (L., *Soc.* **55**, 590). — $KC_6H_2O_3NClBr$. Rote Tafeln (L., *Soc.* **51**, 789, 791). — $Ca(C_6H_2O_3NClBr)_2 + 7H_2O$. Rote Krystalle. Verliert $3H_2O$ bei 120°, wird erst bei 250° wasserfrei (L., *Soc.* **51**, 791).

4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NClBr = O_2N\cdot C_6H_2ClBr\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von 4-Chlor-2-nitro-phenol mit 1 Mol.-Gew. Brom (LING, *Soc.* **51**, 787; **55**, 588; UPSON, *Am.* **32**, 31). Durch Einw. von Brom unter verschiedenen Bedingungen auf 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (GORDON, *Chem. N.* **63**, 222; *C.* **1891** I, 1031). — Schwefelgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 125° (L., *Soc.* **51**, 787; U.). Gibt mit $1NH_3$ ein orangefarbenes, bei —15° mit $2NH_3$ ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Geht bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Brom und Wasser bei 100° in Bromanil über (L., *Soc.* **51**, 788). Beim Kochen der Eisessiglösung mit Salpetersäure entsteht 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (L., *Soc.* **55**, 589). — $KC_6H_2O_3NClBr$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser) (L., *Soc.* **55**, 589). Schwer löslich in kaltem Wasser (L., *Soc.* **51**, 788). — $Ca(C_6H_2O_3NClBr)_2 + 4H_2O$ (L., *Soc.* **55**, 60, 589). Dunkelrote Platten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L., *Soc.* **51**, 789). — $Ba(C_6H_2O_3NClBr)_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). In kaltem Wasser fast unlöslich (L., *Soc.* **51**, 788).

Kohlensäure-äthylester-[4-chlor-6-brom-2-nitro-phenyl]-ester, Äthyl-[4-chlor-6-brom-2-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_7O_5NClBr = O_2N\cdot C_6H_2ClBr\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol in alkal. Lösung und Chlorameisensäureäthylester (UPSON, *Am.* **32**, 31). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 48—49,5°.

6-Chlor-2-brom-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NClBr = O_2N\cdot C_6H_2ClBr\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine essigsaure Lösung von 2-Chlor-4-nitro-phenol (LING, *Soc.* **55**, 57; CLARK, *Am.* **14**, 563). — F: 137° (L.), 139,5° (C.). — $KC_6H_2O_3NClBr + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (L.). — $Ca(C_6H_2O_3NClBr)_2 + 9H_2O$. Gelbe glänzende Nadeln. Verliert an der Luft $2H_2O$ (L.). — $Ca(C_6H_2O_3NClBr)_2 + 4H_2O$. Dunkelgelbe Tafeln (aus Wasser bei 70°) (L.). — $Ba(C_6H_2O_3NClBr)_2 + 10H_2O$. Kanariengelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $6^1/_2H_2O$ und wird dabei rot (L.).

Propionsäure-[4.6-dichlor-2-brom-3-nitro-phenyl]-ester oder Propionsäure-[2.4-dichlor-6-brom-3-nitro-phenyl]-ester, [4.6-Dichlor-2-brom- oder 2.4-Dichlor-6-brom-3-nitro-phenyl]-propionat $C_9H_6O_4NCl_2Br = O_2N\cdot C_6HCl_2Br\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Propionsäure-[4.6-dichlor-2-brom-phenyl]-ester bei 9° mit einem Gemisch aus 1 Tl. Schwefelsäure und 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,48) (GARZINO, *B.* **25** Ref., 121; *C.* **1890** I, 821). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88,5—89°.

3.6-Dibrom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit Natronlauge (JACKSON, CALHANE, *Am.* **28**, 472). — Goldgelbe Nadeln. F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Konz. Schwefelsäure färbt rot, ohne zu lösen; konz.

Salpetersäure löst nur in der Wärme, rauchende Salpetersäure schon in der Kälte mit roter Farbe. — $Ba(C_6H_2O_3NBr_2)_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Wird beim Entwässern braun.

Äthyl-[3.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-äther, 3.6-Dibrom-2-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Natriumäthylat in der Kälte (JACKSON, CALHANE, *Am.* **28**, 469). — Citronengelbe Prismen (aus Ligroin). F: 45°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Konz. Salpetersäure färbt rot, rauchende Salpetersäure löst leicht.

4.6-Dibrom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit Alkalilauge (BLANKSMA, *R.* **27**, 44). Durch kurze Einw. von Kaliumnitrat und Schwefelsäure auf 2.4-Dibrom-phenol unter Kühlung (KÖRNER, *A.* **137**, 207; *Z.* **1868**, 325). Aus 2.4-Dibrom-phenol sowie aus 2.4.6-Tribrom-phenol durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 565). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Äthylnitrit in konz. alkoh. Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 365, 373). Beim Eintragen von o-Nitro-phenol in überschüssiges Brom, in dem 1% Aluminium aufgelöst ist (BODROUX, *C. r.* **126**, 1285; *Bl.* [3] **19**, 759). Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) mit Eisessig + Natriumnitrit (DAHMER, *A.* **333**, 363). Aus dem Kaliumsalz der 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) in Wasser und Brom (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 870; *C.* **1873**, 379). Bei der Einw. von Salpetersäure auf 4.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) (A., *Soc.* **25**, 867; *C.* **1873**, 377). — *Darst.* Man fügt Bromwasser zu einer Lösung von o-Nitro-phenol in ätzendem oder kohlensaurem Alkali, solange noch eine Trübung entsteht; der Niederschlag ist fast reines 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (GOLDSTEIN, Ж. **10**, 354; *B.* **11**, 1944). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 436; *J.* **1877**, 548; GOSSNER, *Z. Kr.* **40**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 135). F: 117° (BL.), 117,5° (KÖ., *Z.* **1868**, 324; AR.; TH., EI.; DA.). Leicht sublimierbar; flüchtig mit Wasserdämpfen (KÖ.). D: 2,433 (GO.). In Wasser ausnehmend schwer löslich (KÖ., *A.* **137**, 207). Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge mit $1NH_3$ zu einem orangefarbenen, bei —15° rasch mit $2NH_3$ zu einem gelben Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1908** II, 805). — Beim Erhitzen von 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol mit 1 Mol.-Gew. Brom und Wasser im Rohr auf 100° entsteht viel 6-Brom-2.4-dinitro-phenol, daneben 2-Brom-4-nitro-phenol, 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol und Bromanil (LING, *Soc.* **51**, 149; vgl. ARMSTRONG, *Soc.* **28**, 521; *J.* **1875**, 427). — Lithiumsalz. Wasserhaltig orange, wasserfrei rot (KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 172). — Natriumsalz. Carminrot (KOR., *B.* **42**, 172). — $KC_6H_2O_3NBr_2$. Scharlachrote Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser und Alkohol (KÖ., *A.* **137**, 207). — Silbersalz. Dunkelrote metallglänzende Nadeln (KÖ., *G.* **4**, 392 Anm.; *J.* **1875**, 337; KOR.). — $Ca(C_6H_2O_3NBr_2)_2 + 7H_2O$. Rote Schuppen (LING, *Soc.* **55**, 61). — $C_6H_3O_3NBr_2 + CH_3 \cdot NH_2$. Gelb (KOR.).

Methyl-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-äther, 4.6-Dibrom-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, *R.* **27**, 44). Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol-Silber beim Erhitzen mit Methyljodid (KÖRNER, *G.* **4**, 392 Anm.; *J.* **1875**, 337). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (B.), 76,7° (korr.) (K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol; geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170° in 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin über (K.).

Äthyl-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-äther, 4.6-Dibrom-2-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol-Silber und Äthyljodid bei 100° (STAEDEL, *A.* **217**, 58). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Essigsäure-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-ester, [4.6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1908** II, 1220). — Farblose Krystalle. F: 88°.

x.x-Dibrom-3-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. Vielleicht identisch mit 2.4-Dibrom-x-nitro-phenol von GARZINO (S. 248). — *B.* Durch Übergießen von m-Nitro-phenol mit 2 Mol.-Gew. Brom und Erwärmen (LINDNER, *B.* **18**, 613). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 91°. — $KC_6H_2O_3NBr_2 + H_2O$. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_6H_2O_3NBr_2$. Rotes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2O_3NBr_2)_2 + 6H_2O$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthyläther $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des x.x-Dibrom-3-nitro-phenols (s. o.) und C_2H_5I (LINDNER, *B.* **18**, 613). — Gelbliche Nadeln. F: 110°. Ziemlich löslich in warmem Alkohol.

Äthyl-[2.5-dibrom-4-nitro-phenyl]-äther, 2.5-Dibrom-4-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1.4-dinitro-benzol und alkoh.

Natriumäthylat in der Kälte (JACKSON, CALHANE, *Am.* **26**, 465). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2, löslich in Eisessig, Äther, unlöslich in kaltem Ligroin, kaltem Alkohol. — Starke Salzsäure wirkt nicht ein. Konz. Salpetersäure löst in der Wärme mit gelber Farbe ohne Veränderung; rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte lösend, beim Verdünnen entsteht eine weiße Fällung.

2.6-Dibrom-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-phenol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (ARMSTRONG, HARROW, *Soc.* **26**, 477; *J.* **1876**, 448). Aus p-Nitro-phenol und überschüssigem Brom (BRUNCK, *Z.* **1867**, 204; *J.* **1867**, 619; KÖRNER, *Bull. Acad. roy. Belgique* [2] **24**, 176; *Z.* **1866**, 323). Beim Eintragen von p-Nitro-phenol in überschüssiges Brom, das 1% Aluminium aufgenommen hat (BODROUX, *C. r.* **126**, 1285; *Bl.* [3] **16**, 759). Durch Verseifen des 2.6-Dibrom-4-nitro-phenetols mit Schwefelsäure (JACKSON, FISKE, *B.* **35**, 1132; *Am.* **30**, 60). Entsteht neben anderen Produkten aus 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol in Gegenwart von Brom und Wasser bei 100° (LING, *Soc.* **51**, 149; vgl. ARMSTRONG, *Soc.* **26**, 522; *J.* **1875**, 427). Beim Behandeln der Eisessiglösungen von $\alpha.\alpha$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan (Syst. No. 563) oder von Phenyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan (Syst. No. 567) (ZINCKE, *A.* **363**, 264, 270) oder von $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan (Syst. No. 563) (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 208) mit konz. Salpetersäure. Aus 2.6-Dibrom-4-nitroso-phenol (Syst. No. 671) durch verd. Salpetersäure (KEHRMANN, *B.* **21**, 3318; FORSTER, ROBERTSON, *Soc.* **79**, 689). Entsteht als Nebenprodukt beim Behandeln der 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) in heißem Eisessig mit Brom (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2724, 2731). Beim Bromieren von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) in Alkohol (POST, BRACKEBUSCH, *A.* **205**, 91, 94). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,36) auf 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1551) bei 0°, als Hauptprodukt (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 859; *C.* **1873**, 265). — *Darst.* Man trägt die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol in Eisessig unter Kühlung in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig ein und erwärmt kurze Zeit auf 100° (MÖHLAU, *B.* **15**, 2493; MÖ., UHLMANN, *A.* **266**, 94). — Farblose Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 141° (BRUNCK; KÖRNER), 142° (L., GR.; F., R.), 144° (P., BRA.). Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes (BRU.; A., H.; P., BRA.). Flüchtig mit Wasserdampf (NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3335 Anm.). Sehr wenig löslich in Wasser (KÖ.; P., BRA.), leicht in heißem Alkohol, Äther, CS_2 (BRU.). Bindet $2NH_3$ (KORCZYŃSKI, *C.* **1906** II, 805). — $KC_6H_2O_3NBr_2$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (KÖ.; BRU.; P., BRA.). — $KC_6H_2O_3NBr_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Blättchen (KÖ.; BRU.). — $AgC_6H_2O_3NBr_2$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser (KÖ.; BRU.). — $Ba(C_6H_2O_3NBr_2)_2 + aq$. Krystallisiert mit $10H_2O$ in hellgelben (KÖ.; BRU.), grünen (L., GR.) Nadeln. Wird über Schwefelsäure rot (BRU.) und enthält dann $3^1/_2 H_2O$ (P., BRA.).

Methyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-äther, 2.6-Dibrom-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man läßt 5 g 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol mit einer Lösung von 0,8 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol 2 Tage lang stehen (JACKSON, FISKE, *B.* **35**, 1130; *Am.* **30**, 59). Aus $3.5.1^1.1^2$-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol (F: 101,5°) (Syst. No. 530) und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (HOERING, *B.* **37**, 1550). Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol-Silber mit Methyljodid (KÖRNER, *G.* **4**, 390; *J.* **1875**, 337; STAEDEL, *A.* **217**, 70). Entsteht glatt beim Eintragen von 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure (Syst. No. 1069) in warme rauchende Salpetersäure (BALBIANO, *J.* **1883**, 1143; *G.* **14**, 10). — *Darst.* Durch Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol, gelöst in absol. Alkohol, mit Silberoxyd und Methyljodid (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1479). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (J., F.), 122,6° (korr.) (K.), 123° (R.; H.), 126—127° (ST.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther (K.; B.). — Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin über (K.).

Äthyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-äther, 2.6-Dibrom-4-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol und kaltem alkoh. Natriumäthylat (JACKSON, FISKE, *B.* **35**, 1131; *Am.* **30**, 63). Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol-Silber und C_2H_5I bei 100° (STAEDEL, *A.* **217**, 67). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform (J., F.).

Essigsäure-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-ester, [2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3335). — Nadeln. F: 178,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform in der Wärme, löslich in Alkohol, CS_2.

Äthyl-[3.5-dibrom-2 oder 4-nitro-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-2 oder 4-nitro-phenetol $C_8H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-1-nitro-benzol in Benzol mit alkoh. Natriumäthylat (JACKSON, BENTLEY, *Am.* **14**, 364). — Prismen (aus Alkohol). F: 91°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

2.4-Dibrom-x-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. Vielleicht identisch mit x.x-Dibrom-3-nitro-phenol von LINDNER (S. 246). — *B.* Das Propionat entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Behandeln von Propionsäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung; es wird zum Phenol verseift (GARZINO, *B.* 25 Ref., 120; *C.* 1890 I, 820). — F: 90—91°.

Propionsäure-[2.4-dibrom-x-nitro-phenyl]-ester, [2.4-Dibrom-x-nitro-phenyl]-propionat $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 54—55° (G., *B.* 25 Ref., 120; *C.* 1890 I, 820).

4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenol $C_6H_2O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Durch Einw. wäßriger Natronlauge auf 3.4.5-Tribrom-1.2-dinitro-benzol (JACKSON, FISKE, *Am.* 30, 71). — Gelbe Prismen (aus heißem Benzol). F: 120—121°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Benzol; löslich in Alkoholen, Äther, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Benzol. — $NaC_6HO_3NBr_3$. Ziegelrote Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $AgC_6HO_3NBr_3$. Rote Nadeln (aus siedendem Wasser).

Methyl-[4.5.6-tribrom-2-nitro-phenyl]-äther, 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anisol $C_7H_4O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von 10 g gepulvertem 3.4.5-Tribrom-1.2-dinitro-benzol mit einer erkalteten Lösung von 1 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol (J., F., *Am.* 30, 69). Aus 4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenol-Silber und Methyljodid (J., F.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkoholen, Eisessig, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Äthyl-[4.5.6-tribrom-2-nitro-phenyl]-äther, 4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenetol $C_8H_6O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog wie 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anisol (J., F., *Am.* 30, 71). — Weiße Rosetten. F: 74°. Bräunt sich schnell an der Luft.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol $C_6H_2O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte auf 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol (JACKSON, KOCH, *Am.* 21, 526). Beim Erwärmen von m-Nitro-phenol mit 3 Mol.-Gew. Brom und Wasser im Einschlußrohr auf 100° (LINDNER, *B.* 16, 614). Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester (Syst. No. 900) entstehen 2- und 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-ester, die durch Erwärmen mit 30%iger Kalilauge zu 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol verseift werden (DACCOMO, *Annali di Chim. medico-farmaceut. e di Farmacol.* [4] 2, 274, 277; *B.* 16, 1167). — Farblose Nadeln. F: 85° (L.), 89° (korr.) (D.), 90° (J., K.). Sehr wenig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, Benzol, Chloroform (D.). Zersetzt Carbonate in der Kälte (D.). — $NH_4C_6HO_3NBr_3$. Goldgelbe mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist (D.). — $KC_6HO_3NBr_3 + H_2O$. Kleine hellrote Warzen (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — $AgC_6HO_3NBr_3$. Hellgelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (L.). — $Ba(C_6HO_3NBr_3)_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (L.). — $Ba(C_6HO_3NBr_3)_2 + 8H_2O$. Orangegelbe Drusen. Schwer löslich in warmem Wasser, leichter in Alkohol (D.).

Äthyl-[2.4.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenetol $C_8H_6O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol-Silber und C_2H_5I (LINDNER, *B.* 16, 614). — Prismen (aus Äther). F: 79°. Sehr leicht löslich in Äther.

Propionsäure-[2.4.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-ester, [2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenyl]-propionat $C_9H_6O_4NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Propionsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester mit Salpeterschwefelsäure (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 16, 1175). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Äther, Chloroform.

Äthyl-[2.4.5 oder 2.5.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.5- oder 2.5.6-Tribrom-3-nitro-phenetol $C_8H_6O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat auf 2.4.5-Tribrom-1.3-dinitro-benzol (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* 16, 244; 20, 188). — Weiße Tafeln. F: 158°. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NClBr_3 = O_2N\cdot C_6ClBr_3\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-3-nitro-phenol durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* 27, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NBr_4 = O_2N\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-phenol durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* 27, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°.

4-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot OH$. *B.* Neben 6-Jod-2-nitro-phenol beim Behandeln der Lösung von o-Nitro-phenol und 1 Mol.-Gew. Jod in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Quecksilberoxyd; man stellt die Kaliumsalze dar, aus deren alkoh. Lösung zuerst das

Salz des 6-Jod-2-nitro-phenols, dann das des 4-Jod-2-nitro-phenols krystallisiert (HÜBNER, BUSCH, *B.* **7**, 462; vgl. BRENANS, *C. r.* **134**, 359; *Bl.* [3] **27**, 401). — Kurze gelbe Nadeln. F: 66—67°; sehr flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (H., BU.). — Durch Jodierung entsteht 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (BR.). — $KC_6H_3O_3NI + H_2O$. Rote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., BU.).

Methyl-[4-jod-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Jod-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl REVERDIN, *B.* **29**, 2595; *Bl.* [3] **17**, 115. — *B.* Entsteht neben 2-Jod-4-nitro-anisol bei allmählichem Eintragen von p-Jod-anisol in Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (R., *B.* **29**, 1000, 1003; *Bl.* [3] **15**, 641, 644). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73°. Löslich in Alkohol und verd. Essigsäure.

6-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Neben 2-Jod-4-nitro-phenol und wenig o-Nitro-phenol beim Nitrieren von o-Jod-phenol in Eisessig (BRENANS, *C. r.* **134**, 359; *Bl.* [3] **27**, 401). Entsteht bei der Einw. von Salpetersäure auf 2.6-Dijod-phenol neben 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (BR.). Bildung aus o-Nitro-phenol s. bei 4-Jod-2-nitro-phenol. — Gelbe flache Prismen. F: 110—111°; mit Wasserdampf flüchtig (BR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser (HÜBNER, BUSCH, *B.* **7**, 462). — Liefert durch Jodierung 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (BR.). — $KC_6H_3O_3NI$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., BU.).

Methyl-[6-jod-2-nitro-phenyl]-äther, 6-Jod-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung des 6-Jod-2-nitro-phenols (BRENANS, *C. r.* **134**, 359; *Bl.* [3] **27**, 402). — Nadeln. F: 60—61°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol, Benzol.

Essigsäure-[6-jod-2-nitro-phenyl]-ester, [6-Jod-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln. F: 96—97°; löslich in Alkohol und Eisessig (BR., *C. r.* **134**, 359; *Bl.* [3] **27**, 402).

2-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von m-Nitro-phenol in Eisessig abwechselnd mit Jod und Quecksilberoxyd in berechneten Mengen (SCHLIEPER, *B.* **26**, 2467). — F: 134°. — Wird von überschüssigem Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu m-Amino-phenol reduziert.

Methyl-[2-jod-3-nitro-phenyl]-äther, 2-Jod-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Jod-3-nitro-phenol mit Natriummethylat und Methyljodid (SCHLIEPER, *B.* **26**, 2468). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 121—122°. — Wird von überschüssigem Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu m-Anisidin reduziert.

4-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) durch Diazotierung und Eintragen des Diazoniumsalzes in eiskalte Jodwasserstoffsäure (HÄHLE, *J. pr.* [2] **43**, 72). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156°. Zersetzt sich beim Destillieren. — Bei längerem Kochen mit alkoh. Kali entsteht m-Nitro-phenol. — $AgC_6H_3O_3NI$. Scharlachrote mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

Methyl-[4-jod-3-nitro-phenyl]-äther, 4-Jod-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-anisol durch Kaliumjodid (REVERDIN, *B.* **29**, 2595; *J.* **1896**, 1156; *Bl.* [3] **17**, 115). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 62°. Löslich in Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Äthyl-[4-jod-3-nitro-phenyl]-äther, 4-Jod-3-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Jod-3-nitro-phenol-Silber und Äthyljodid in Alkohol oder Äther (HÄHLE, *J. pr.* [2] **43**, 74). Aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-phenetol (Syst. No. 1852) durch Kaliumjodid (R., *B.* **29**, 2597; *J.* **1896**, 1157; *Bl.* [3] **17**, 117). — Hellgelbe Nadeln. F: 63,5° (H.; R.). Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 320°; mit Wasserdämpfen flüchtig (H.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (H.).

Essigsäure-[4-jod-3-nitro-phenyl]-ester, [4-Jod-3-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-3-nitro-phenol mit Essigsäureanhydrid (HÄHLE, *J. pr.* [2] **43**, 75). — Nadeln (aus verd. Weingeist). F: 107,5°. Flüchtig mit Wasserdampf.

6-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) nach SANDMEYER (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238; *C.* **1901 II**, 97). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°.

Methyl-[6-jod-3-nitro-phenyl]-äther, 6-Jod-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-anisol nach SANDMEYER oder durch Methylieren von 6-Jod-3-nitro-phenol (M., E., *P. Ch. S.* No. 238; *C.* **1901 II**, 97). — Strohgelbe Nadeln. F: 127—128°.

2-Jod-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 6-Jod-2-nitro-phenol durch Nitrieren von o-Jod-phenol (BRENANS, *C. r.* **134**, 359). Man versetzt eine alkal. Lösung von 5 Mol.-Gew. p-Nitro-phenol mit 4 At.-Gew. Jod und 1 Mol.-

Gew. Jodsäure und darauf mit Salzsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 616; *Z.* **1866**, 324). Aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-phenol und Jodwasserstoffsäure (KÖRNER). — Gelbliche Nadeln (aus CS_2 oder siedendem Wasser). F: 93° bezw. 94° (Kö.), 86—87° (B.). Nicht unzersetzt flüchtig (Kö.). Bindet 1 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — $NaC_6H_3O_3NI + 2^1/_2 H_2O$. Goldgelbe Schuppen (Kö.).

Methyl-[2-jod-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Jod-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 0° von 2 Tln. o-Jod-anisol in das Gemisch von 1 Tl. rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und 1 Tl. Essigsäure, oder durch Eintragen der gekühlten Salpetersäure in die Lösung von 2 Tln. o-Jod-anisol in 1 Tl. Eisessig (REVERDIN, *B.* **29**, 997; *Bl.* [3] **15**, 638). Entsteht neben 4-Jod-2-nitro-anisol, wenn man allmählich unter Kühlung durch Eis-Kochsalz-Mischung 2 Tle. p-Jod-anisol in 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) einträgt (R., *B.* **29**, 1000; *Bl.* [3] **15**, 641). Durch Methylierung von 2-Jod-4-nitro-phenol (BRENANS, *C. r.* **134**, 360). Aus 4-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) nach SANDMEYER (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238; *C.* **1901 II**, 97). — Nadeln (aus Alkohol, Ligroin oder verd. Essigsäure). F: 95—96° (R.; M., E.), 97° (B.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (R.).

Äthyl-[2-jod-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Jod-4-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Nitrieren von o-Jod-phenetol oder p-Jod-phenetol auf dieselbe Weise, wie 2-Jod-4-nitro-anisol (R., *B.* **29**, 2596; *J.* **1896**, 1157; *Bl.* [3] **17**, 116). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Ligroin.

Essigsäure-[2-jod-4-nitro-phenyl]-ester, [2-Jod-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln. F: 68° (BRENANS, *C. r.* **134**, 360).

4-Brom-6-jod-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBrI = O_2N \cdot C_6H_2BrI \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenol in alkal. Lösung mit Jod und Jodsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 617). — Orangefarbene Prismen (aus Äther), Tafeln (aus schwach verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (GOSSNER, *Z. Kr.* **40**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 136). D: 2,646 (Go.). F: 104,2°; mit Wasserdämpfen flüchtig (K.). — Die Salze sind schwer löslich (K.). — $NaC_6H_2O_3NBrI + H_2O$. Dunkelbraune Prismen (K.). — $KC_6H_2O_3NBrI$. Braune flache Prismen (K.). — $Ca(C_6H_2O_3NBrI)_2 + 4 H_2O$. Dunkelrote Tafeln (LING, *Soc.* **55**, 62).

6-Brom-2-jod-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBrI = O_2N \cdot C_6H_2BrI \cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-phenol in alkal. Lösung mit Jod und Jodsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 617; *Z.* **1868**, 325). — Farblose Prismen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. — $KC_6H_2O_3NBrI$. Gelbe Nadeln.

4.6-Dijod-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NI_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **134**, 359). Aus o-Nitro-phenol in alkal. Lösung mit Jod und Jodsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 617; *Z.* **1866**, 325). — Feine dunkelgelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol), Prismen (aus Äther oder Aceton). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 400; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 136). F: 98° (Kö.), 110° (F.). $D^{20,5}$: 2,2415 (F.). Schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und Äther (Kö.). Gibt mit 1 NH_3 ein orangefarbenes, mit 2 NH_3 bei —15° ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — $NaC_6H_2O_3NI_2 + H_2O$. Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol) (Kö.). — $KC_6H_2O_3NI_2$. Rotbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (Kö.).

2.6-Dijod-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NI_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Durch Nitrierung von 2.6-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **134**, 358; *Bl.* [3] **27**, 400). Durch Jodierung von p-Nitrophenol in Eisessig (BUSCH, *B.* **7**, 462; vgl. BRENANS). Entsteht neben 6-Jod-4-nitro-phenol-sulfonsäure-(2), wenn 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1551) in alkoh. Lösung abwechselnd mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt wird (POST, BRACKEBUSCH, *B.* **7**, 167; *A.* **205**, 91). Aus p-Nitro-phenol in alkal. Lösung mit Jod und Jodsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 617; *Z.* **1866**, 324). Durch abwechselnde Behandlung von p-Nitro-phenol (in Alkohol von 90 Vol.-%) mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* **174**, 108, 110). Auf gleiche Weise aus 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) mit Jod und HgO (neben x-Jod-5-nitro-2-oxy-benzoesäure) (W.). — Farblose Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 156,5° (Kö.; BRE.), 157—158°; zersetzt sich bei 175° (P., BRA.). Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser (W.). Bindet 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — $NaC_6H_2O_3NI_2 + 2 H_2O$. Gelbrote Nadeln. Sehr löslich in Wasser (P., BRA.). — $KC_6H_2O_3NI_2$ (bei 120°). Rote grünschillernde Krystalle (Kö.; W.).

Methyl-[2.6-dijod-4-nitro-phenyl]-äther, 2.6-Dijod-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NI_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure und Eisessig auf 2.6-Dijod-anisol bei 65° (BRENANS, *Bl.* [3] **27**, 402). Aus 2.6-Dijod-4-nitro-phenol-Silber, Methylalkohol und Methyljodid bei 150° (B., *Bl.* [3] **27**, 400). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

Essigsäure-[2.6-dijod-4-nitro-phenyl]-ester, [2.6-Dijod-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NI_2 = O_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dijod-4-nitro-phenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BRE., *Bl.* [3] **27**, 401). — Farblose Nadeln. F: 194° bis 195°. Löslich in Benzol und Eisessig.

Über **Dijodnitrophenole** vgl. auch PIRIA, *Annali delle Università Toscane* **1** II, 143 [1846]; *A.* **198**, 268.

Methyl-[2.4.6-trijod-3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trijod-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NI_3 = O_2N\cdot C_6HI_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Natriummethylat auf 2.4.6-Trijod-1.3-dinitro-benzol (JACKSON, LANGMAID, *Am.* **32**, 301). — Weiße oder schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, CS_2 und warmem Alkohol; löslich in Eisessig; unlöslich in Ligroin und Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

2.3-Dinitro-phenol, „ε-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Neben 2.5- und 3.4-Dinitro-phenol durch Nitrieren von m-Nitro-phenol (BANTLIN, *B.* **11**, 2104; HENRIQUES, *A.* **215**, 324); die Trennung von den beiden Isomeren geschieht mit Hilfe von Alkohol, Benzol und 25%iger Essigsäure (HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 434; VERMEULEN, *R.* **25**, 14). Aus 2.3-Dinitro-anisol (WENDER, *G.* **19**, 223) oder aus 2.3-Dinitro-phenetol (BLANKSMA, *R.* **27**, 51) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150°. — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), dicke Krystalle (aus Alkohol). F: 144° (BANTLIN, *B.* **11**, 2104; BL.), 144—145° (WE.). Sehr leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (WE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2\times10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 298), $1,3\times10^{-5}$ (HO., WI.). — Gibt beim Nitrieren 2.3.6-Trinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitrophenol (BLA., *R.* **21**, 258)] (HENRIQUES, *A.* **215**, 326). — $KC_6H_3O_5N_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird beim Trocknen dunkelrot. In Alkohol schwerer löslich als die Salze des 3.4- und des 2.5-Dinitro-phenols (BAN.). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2$. Goldgelbe flache Nadeln oder braungelbe Warzen (WE.). In Alkohol und Wasser schwerer löslich als die Salze des 3.4- und des 2.5-Dinitro-phenols (BAN.).

Methyl-[2.3-dinitro-phenyl]-äther, 2.3-Dinitro-anisol, „ε-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 2.5- und 3.4-Dinitro-anisol beim Nitrieren von m-Nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0°; Ausbeute 51,2% (HOLLEMAN, *R.* **22**, 271). Aus 2.3-Dinitro-phenol in Natronlauge mit Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 14). Aus 2.3-Dinitro-phenol-Silber und CH_3I in Benzol (H., WILHELMY, *R.* **21**, 441). Beim Behandeln des 2.3-Dinitro-4-amino-anisols (Syst. No. 1852) mit Äthylnitrit (WENDER, *G.* **19**, 222; vgl. auch MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 992). — Tafeln (aus Toluol), Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 565; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 115). F: 118° (BANTLIN, *B.* **11**, 2105), 118,8° (korr.) (H., WI.), 119° (WE.; M., EY.). Unzersetzt destillierbar (WE.). D^{20}: 1,524 (J.); $D^{136,8}$: 1,3083; D^{137}: 1,2990 (H., WI.). Schwer löslich in siedendem Ligroin und kaltem Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser (WE.); Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2: H., *R.* **22**, 272. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 150° 3-Nitro-2-amino-anisol (BANTLIN; BLANKSMA, *C.* **1908** II, 1826); mit alkoh. Methylamin bei 120° 3-Nitro-2-methylamino-anisol (BLANKSMA). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat 3-Nitro-veratrol (Syst. No. 553) (V.).

Äthyl-[2.3-dinitro-phenyl]-äther, 2.3-Dinitro-phenetol, „ε-Dinitrophenetol" $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol (Syst. No. 1852) durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (BLANKSMA, *R.* **27**, 50). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 101°. — Bei 5-stdg. Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 150° entsteht 2.3-Dinitro-phenol; durch kurzes Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2.3.4-Trinitro-phenetol (B., *R.* **27**, 51). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 150° 3-Nitro-2-amino-phenetol, mit alkoh. Methylamin 3-Nitro-2-methylamino-phenetol (B., *C.* **1908** II, 1826).

2.4-Dinitro-phenol, „α-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot OH$. Zuerst von LAURENT (*A. ch.* [3] **3**, 213; *A.* **43**, 213) beim Nitrieren eines phenolreichen Steinkohlenteer-Destillates erhalten und als Nitrophenesinsäure beschrieben.

B. Aus Benzol und N_2O_3 oder flüssigem oder gasförmigem Stickstoffdioxyd in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbernitrat (WOLFFENSTEIN, BOETERS, D. R. P. 214045; *C.* **1909** II, 1286). Entsteht neben viel Harz aus 1 Tl. m-Dinitro-benzol in 1 Tl. Benzol durch 5 Tle. gepulvertes Ätzkali (WOHL, D. R. P. 116790; *C.* **1901** I, 149). Entsteht neben 2.6-Dinitro-phenol in kleiner Menge beim Kochen von m-Dinitro-benzol mit Kaliumferricyanid und Natronlauge (HEPP, *B.* **13**, 2347; *A.* **215**, 354). Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) beim Erwärmen mit Kalilauge (CLEMM, *J. pr.* [2] **1**, 169), ferner beim Kochen mit

Sodalösung (CLEMM; ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 2, 121; Z. 1870, 233), bei der Einw. von Natriumnitrit in alkoh.-wäßr. Lösung (KYM, B. 34, 3311) oder beim Erbitzen mit Acetamid in Gegenwart von Natriumacetat auf 160° (KYM, B. 32, 3540). Aus 4-Brom-1.3-dinitrobenzol in wenig Alkohol und konz. wäßr. Kalilauge (CLEMM, J. pr. [2] 1, 173). Aus 4-Jod-1.3-dinitro-benzol beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (KÖRNER, G. 4, 323; J. 1875, 322). Beim Kochen von 1.2.4-Trinitro-benzol mit Sodalösung (LOBRY DE BRUYN, R. 9, 192). Aus p- oder o-Nitro-phenol durch gelindes Erwärmen mit etwa 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,37) (HÜBNER, SCHNEIDER, Z. 1871, 524; A. 167, 92, 101; vgl. KÖRNER, J. 1867, 615; Z. 1868, 323). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf p-Nitro-phenol (PINNOW, KOCH, B. 30, 2857 Anm.). Beim Kochen von 2.4-Dinitro-anisol mit 1 Mol.-Gew. Kali, gelöst in Alkohol (SALKOWSKI, A. 174, 269; vgl. CAHOURS, A. ch. [3] 25, 22; A. 69, 237). Aus p-Chinon-monoxim (Syst. No. 671) und N_2O_4 in Äther (OLIVERI-TORTORICI, G. 28 I, 306). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066) mit Wasser auf 200°, unter Abspaltung von CO_2 (HÜBNER, BABCOCK, B. 12, 1345). Durch Auflösen von p-Oxy-benzoesäure in überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) bei 75°, neben anderen Produkten (REVERDIN, Bl. [4] 3, 591; C. 1908 II, 159). Beim Versetzen von 2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1520) mit überschüssigen Alkalien (WILLGERODT, MOHR, J. pr. [2] 34, 115, 119). Bei längerem Kochen von 2.4-Dinitro-anilin (Syst. No. 1671) mit Kalilauge (WILLGERODT, B. 9, 979). Beim Behandeln von 4.6-Dinitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) mit Äthylnitrit (GRIESS, A. 113, 210; J. 1859, 464). Bei der Einw. von Salpetersäure auf p-Azophenol (Syst. No. 2112) (BOHN, HEUMANN, B. 15, 3037) oder auf 4-Oxy-azobenzol (WALLACH, KIEPENHEUER, B. 14, 2618; Bo., HEU.). Durch Zers. von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) mit Wasser, besonders bei Gegenwart von Natriumnitrit oder -acetat (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, A. 333, 301). — *Darst.* Man bringt 200 g Phenol in 400 g auf 110° erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé, erhitzt 5 Stdn. lang auf 130—140°, gießt dann 600 ccm Wasser hinzu und hierauf langsam, so daß die Temperatur nicht über 40—50° steigt, 1375 g Salpetersäure (D: 1,197); man läßt 24 Stdn. stehen und erhitzt dann 3 Tage lang auf dem Wasserbade (langsam steigend); nach dem Erkalten filtriert man und kocht den Niederschlag zweimal mit je 2 Liter Wasser aus; Ausbeute 100 g (REVERDIN, DE LA HARPE, Ch. Z. 16, 45). Durch Nitrieren von o-Nitro-phenol; die Trennung von gleichzeitig gebildetem 2.6-Dinitro-phenol [von dem viel weniger entsteht (SALKOWSKI, A. 174, 270)] geschieht durch fraktionierte Fällung des Gemisches der Kaliumsalze mit $BaCl_2$ (HOLLEMAN, WILHELMY, R. 21, 432).

Dünne, fast farblose, rechtwinklige, gestreifte Tafeln oder Blättchen (aus Wasser); farnkrautähnliche Blättchen (aus Salzsäure); Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol oder Äther); Prismen oder Tafeln (aus Aceton). Rhombisch (FELS, Z. Kr. 32, 381; BARKER, Z. Kr. 44, 161; SHADWELL; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 111). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, Ж. 30, 1053; Ph. Ch. 27, 597. Schmeckt anfangs indifferent, dann bitter (LAURENT; GRUNER, J. pr. [1] 102, 223; J. 1867, 620). — F: 114—115° (FELS), 113—114° (HÜBNER, SCHNEIDER), 113° (HOLLEMAN, WILHELMY), 112,8° (BOGOJ.), 111,58° (MILLS, *Philos. Magazine* [5] 14, 27; J. 1882, 104). Über ein bei 84,1° schmelzendes Präparat, das als eine neue Modifikation des 2.4-Dinitro-phenols beschrieben wird, vgl. OSTROMYSSLENSKI, J. pr. [2] 78, 275. Erstarrungstemperaturen von Schmelzgemischen aus 2.4-Dinitro-phenol und Naphthalin: SSAPOSHNIKOW, RDULTOWSKI, Ж. 35, 1075; C. 1904 I, 1343; Ph. Ch. 49, 690; für Gemische aus 2.4-Dinitro-phenol und Anilin: KREMANN, M. 27, 629. 2.4-Dinitro-phenol läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimieren (LAURENT). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als 2.6-Dinitro-phenol (HÜBNER, SCHNEIDER). — D^{24}: 1,683 (FELS, Z. Kr. 32, 381). — Löslich in 21 Tln. siedendem Wasser; in 197 Tln. Wasser von 18°; in 7261 Tln. Wasser von 0° (GRUNER). Bei 25° enthält 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung 0,0027 Gramm-Moleküle (PHILIP, GARNER, Soc. 95, 1468). Durch Vermischen mit m-benzoldisulfonsaurem Natrium wird Dinitrophenol in Wasser leicht löslich (A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; C. 1907 I, 1650). Bei 19,5° lösen 100 Tle. Methylalkohol 6,13 Tle., 100 Tle. Äthylalkohol 3,95 Tle. (LOBRY DE BRUYN, R. 11, 156; Ph. Ch. 10, 784). In der Wärme leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform (HÜ., SCHN.). Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, Ph. Ch. 54, 685. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, Ph. Ch. 12, 696, in Naphthalin: AUWERS, B. 28, 2881; Ph. Ch. 18, 603. — Absorptionsspektrum in saurer und alkal. Lösung: BUTTLE, HEWITT, Soc. 95, 1756. Absorption im Ultravioletten: AGAFONOW, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. [phys. Tl.]* 28 I, 214; *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] 2, 355. Absorption des Dinitrophenols und seiner Salze in wäßr. Lösung als Maß der Dissoziation: EWAN, *Proc. Roy. Soc. London* 57, 135; J. 1895, 105; HANTZSCH, B. 39, 1102. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,82 \times 10^{-4}$ (BADER, Ph. Ch. 6, 298), $1,0 \times 10^{-4}$ (HOL., WIL., R. 21, 442). Über Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen s. a. OSTWALD, J. pr. [2] 32, 354. Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, Ph. Ch. 61, 230. Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, Ph. Ch. 63, 737. 2.4-Dinitro-phenol bindet bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$ Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, C. 1908 II,

2009; **1909** II, 805). Wird aus alkal. Lösung durch CO_2 nicht abgeschieden (RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **26**, 1240).

Empfindlichkeit von 2.4-Dinitro-phenol gegen Schlag, Reibung, Erhitzung, Flammenzündung, Initiierung durch Knallquecksilber: WILL, *Ch. I.* **28**, 130 ff. — 2.4-Dinitro-phenol liefert beim Kochen mit Ammoniumpersulfat in wäßr. Lösung reichlich Cyanwasserstoff neben CO_2 und HNO_3 (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* **146**, 1111). — Wird in ammoniakalischer Lösung von Schwefelwasserstoff zu 4-Nitro-2-amino-phenol (Syst. No. 1838) reduziert (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 68; POST, STUCKENBERG, *A.* **205**, 72). Gibt durch Behandlung mit Alkalipolysulfiden in der Wärme schwarze Schwefelfarbstoffe (s. u.); über einen durch Erhitzen mit Natronlauge und Natriumthiosulfat entstehenden Schwefelfarbstoff s. Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 136016; *C.* **1902** II, 1287. Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4-Dinitro-phenol in Gegenwart von Vanadinverbindungen entsteht 4-Nitro-2-amino-phenol (HOFER, JAKOB, *B.* **41**, 3196). Die Reduktion durch Jodphosphor und Wasser (GAUHE, *A.* **147**, 66; vgl. HEMILIAN, *Ж.* **7**, 235; *B.* **6**, 768) sowie durch Zinn und Salzsäure (HEM.; POST, STU., *A.* **205**, 67) führt zu 2.4-Diamino-phenol (Syst. No. 1854). — Mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht Chloranil (HOFMANN, *A.* **52**, 62). 2.4-Dinitro-phenol wird von siedender Salpetersäure zu Pikrinsäure nitriert (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 216, 222; *A.* **43**, 215, 219); Geschwindigkeit der Nitrierung in 95%iger und absol. Schwefelsäure (MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 618. — Beim Erwärmen von 2.4-Dinitro-phenol und Phosphorpentachlorid entsteht 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 79; CLEMM, *J. pr.* [1] **106**, 319; [2] **1**, 167; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **2**, 120; *Z.* **1870**, 232). — Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 175° entsteht 2.4-Dinitro-anilin (Syst. No. 1671) (BARR, *B.* **21**, 1542). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-phenol mit Schwefel und Schwefelnatrium bildet sich ein schwarzer Farbstoff (VIDAL, D. R. P. 98437; *C.* **1898** II, 912). 2.4-Dinitro-phenol reagiert mit KCN in wäßr. Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes der Metapurpursäure $C_6H_2(CN)^1(NH\cdot OH)^2(OH)^3(NO_2)^6$ (Syst. No. 1939) (PFAUNDLER, OPPENHEIM, *Z.* **1865**, 470; *J.* **1865**, 527; vgl. BAEYER, *J.* **1859**, 459), in alkoh. Lösung entsteht daneben das Kaliumsalz des 2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitrils (Syst. No. 1068) (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 1848). 2.4-Dinitrophenol liefert beim Erhitzen mit Harnstoff im Nitrobenzol-Bade 2.4-Dinitro-anilin (KYM, *J. pr.* [2] **75**, 325). — Beim Erhitzen mit o-Toluolsulfochlorid und Chinolin entsteht 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, daneben wenig Toluol-sulfonsäure-(2)-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (ULLMANN, D. R. P. 199318; *C.* **1908** II, 210).

Der Dampf des 2.4-Dinitro-phenols greift heftig die Schleimhäute an (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 223). 2.4-Dinitro-phenol ist weit giftiger als Pikrinsäure (WALKO, *A. Pth.* **46**, 191). Über die Giftwirkung s. a. GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 294; **18**, 448; *C.* **1891** II, 126; **1894** II, 250.

Dinitrophenol ist wichtig als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe (z. B. Schwefelschwarz) (vgl. *Schultz, Tab.* No. 720, 721, 722, 723). Verwendung zur Herstellung von Sprengstoffen: BORGMANN, D. R. P. 72945, 73205; *B.* **27** Ref., 356, 357.

Verbindung von 2.4-Dinitro-phenol mit Naphthalin $C_6H_4O_5N_2+C_{10}H_8$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 228) oder durch Zusammenschmelzen (SSAPOSHNIKOW, HELWIG, *Ж.* **35**, 1075; *Ph. Ch.* **49**, 692; KREMANN, *M.* **25**, 1287). — Farblose mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser); leicht löslich in Äther; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (G.). Spezifische Wärme: KRE., v. HOFMANN, *M.* **27**, 119.

Salze des 2.4-Dinitro-phenols. $NH_4C_6H_3O_5N_2$ + aq. Bronzefarbige Nadeln. Schmilzt und sublimiert teilweise gegen 220° (DIEPOLDER, *B.* **29**, 1757). — $NaC_6H_3O_5N_2+H_2O$. Hellgelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (HÜBNER, SCHNEIDER, *Z.* **1871**, 526; *A.* **167**, 98). — $KC_6H_3O_5N_2+{}^1/_2H_2O$. Hellgelbe sechsseitige Nadeln (aus Alkohol oder Wasser) (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 218; *A.* **43**, 216; H., SCH.). — $KC_6H_3O_5N_2+H_2O$. Dunkelgelbe luftbeständige Prismen; löslich in 59,2 Tln. Wasser von 7° (H., SCH.). D^{20}: 1,778; löst sich in 70,31 Tln. Wasser von 6°; in 41,54 Tln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552, 1554). — $AgC_6H_3O_5N_2+H_2O$. Lichtempfindliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; explodiert heftig beim Erhitzen (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 225). D^{20}: 2,755; löst sich in 270 Tln. Wasser von 15°, in 296 Tln. Wasser von 6° (P., M.). — $Mg(C_6H_3O_5N_2)_2+9H_2O$. Hellgelbe luftbeständige Prismen (H., SCH.). — $Mg(C_6H_3O_5N_2)_2+12H_2O$. Derbe hellgelbe Prismen. Verwittert an der Luft (H., SCH.). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2+4H_2O$. Gelbe und orangerote Krystalle (COOK, *Am. Soc.* **26**, 613). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *B.* **6**, 1555; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 114). D^{20}: 2,439; löst sich in 320,5 Tln. Wasser von 6° und in 200,9 Tln. von 15° (P., M.). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2+5H_2O$. Orangerote glänzende Prismen (LAURENT; H., SCH.; SALKOWSKI, *A.* **174**, 270). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2+6H_2O$. Hellgelbe Nädelchen (H., SCH.). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2+7H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Löst sich in 320 Tln. Wasser von 7°, leicht in heißem Wasser und in siedendem 90%igem Alkohol (H., SCH.). — $HO\cdot PbC_6H_3O_5N_2+2H_2O$. Goldgelbe Spieße; schwer löslich in siedendem Wasser (H., SCH.). Explodiert, rasch erhitzt, sehr heftig (LAURENT; H., SCH.). D^{20}: 2,817; löst sich in 1260 Tln. Wasser von 15° und in 1378 Tln. von 6° (P., M.). — $Mn(C_6H_3O_5N_2)_2$

+ 5 H_2O. Rosige Nadeln, zu Büscheln vereinigt. Sehr leicht löslich in Wasser (GRUNER). — $Ni(C_6H_3O_5N_2)_2$ + 8 H_2O. Grüne Nadeln. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (GRUNER).

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4-Dinitro-anisol, „*α*-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischem Kali auf 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (WILLGERODT, *B.* **12**, 763). Beim Behandeln von Anisol mit rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 356, 369; **25**, 22; **27**, 441; *A.* **52**, 331; **69**, 237; **74**, 299). Durch Eintröpfeln von o-Jod-anisol in rauchende Salpetersäure (JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B.* **31**, 1710). Entsteht quantitativ beim Nitrieren von p-Nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° (HOLLEMAN, *R.* **22**, 270). Aus 2.4-Dinitro-phenol-Silber und Methyljodid (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 228). Aus 2.4-Dinitro-phenetol und methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, *C.* **1909** I, 1809). Beim Erhitzen von Anissäure (Syst. No. 1069) mit rauchender Salpetersäure auf 100° (C., *A. ch.* [3] **27**, **441**; *A.* **74**, 299). Beim Kochen von 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure (Syst. No. 1069) mit rauchender Salpetersäure, als Hauptprodukt (C., *A. ch.* [3] **27**, 455; ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 189; *Z.* **1871**, 262; SALKOWSKI, *B.* **4**, 870; **5**, 872; *A.* **183**, 7). Aus 2.4-Dinitro-3-amino-anisol (Syst. No. 1840) durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol (B., *C.* **1909 I**, 644). Bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf 4'-Nitro-4-methoxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (SCHMIDT, *B.* **38**, 3208). — *Darst.* Man erwärmt 40 g Anisol mit 40 ccm konz. Schwefelsäure kurze Zeit, bis eine Probe der Lösung sich klar in Wasser löst, kühlt dann ab und gießt in diese Flüssigkeit ein Gemisch aus 40 ccm Schwefelsäure und 40 ccm rauchender Salpetersäure unter Vermeidung von Erwärmung; nach 2 Stdn. wird gelinde erwärmt und in kaltes Wasser gegossen (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1330). Man löst 10,1 g 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in heißem Methylalkohol, gibt dazu in kleinen Anteilen eine konz. wäßr. Lösung von 3,5 g Kaliumhydroxyd (mit 80 $^0/_0$ KOH), kocht $^1/_2$ Stde., entfärbt mit einigen Tropfen Salzsäure und läßt abkühlen, wobei sich das 2.4-Dinitro-anisol fast völlig abscheidet (Ho., WILHELMY, *R.* **21**, 439; VERMEULEN, *R.* **25**, 13).

Farblose flache Nadeln (aus Alkohol oder heißem Wasser); Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 564; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 115). F: 88° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552; SCH.), 86,9° (korr.) (Ho., WI.). Sublimierbar (C., *A. ch.* [3] **25**, 21; *A.* **69**, 237). D^{15}: 1,546 (JAE.); D^{20}: 1,341 (Po., ME.); D^{108}: 1,3596; $D^{131,2}$: 1,3364 (Ho., WI.). Schwer löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Äther (C.). Löst sich in 64,2 Tln. Alkohol (von 95 Vol.-$^0/_0$) bei 21° (SAL., *A.* **174**, 273). Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2 bei 25,4°: Ho., *R.* **22**, 272 Anm. — Wird von Ammoniumhydrosulfid (VE.) oder Na_2S_2 (B., *C.* **1908** II, 1826; *R.* **28**, 111) zu 4-Nitro-2-amino-anisol partiell reduziert. Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure führt zu 2.4.6-Trinitroanisol (SAL., *B.* **5**, 874; **8**, 609 Anm. 1; Ho., *R.* **22**, 269. Geschwindigkeit der Nitrierung in 95 $^0/_0$iger und in absol. Schwefelsäure bei 25°: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 617. 2.4-Dinitroanisol geht beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,93) auf 120° in 2.4-Dinitro-anilin über (SAL., *B.* **5**, 872; *A.* **174**, 263). Wird durch alkoh. Natriumäthylat in 2.4-Dinitro-phenetol verwandelt (B., *C.* **1908 II**, 1826). — Wird durch äthylalkoh. Na_2S_2 in ein Gemisch von 4-Nitro-2-amino-anisol und 4-Nitro-2-amino-phenetol verwandelt (B.). 2.4-Dinitro-anisol liefert, mit überschüssigem Äthylendiamin und Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 201).

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4-Dinitro-phenetol, „*α*-Dinitrophenetol" $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium (AUSTEN, *B.* **8**, 666; *J.* **1875**, 427) oder von Kaliumhydroxyd (WILLGERODT, *B.* **12**, 764) auf 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in Alkohol. Aus Phenetol und rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 465; *A.* **74**, 315; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 214). Beim Nitrieren von p-Nitro-phenetol in schwefelsaurer Lösung (MARTINSEN, *Ph. Ch.* **59**, 618). Aus 2.4-Dinitro-phenol-Silber und Äthyljodid (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 227; SALKOWSKI, *A.* **174**, 265). Durch Kochen des Pyridinsalzes des 2.4-Dinitro-phenols mit Alkohol (SPIEGEL, *B.* **34**, 3023). Aus 2.4-Dinitroanisol und äthylalkoholischem Natriumäthylat (BLANKSMA, *C.* **1909 I**, 1809). Aus 2.4-Dinitro-3-amino-phenetol (Syst. No. 1840) durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol (B., *R.* **27**, 52). Entsteht neben anderen Produkten beim Eintragen von p-Azophenetol (Syst. No. 2112) in rauchende Salpetersäure (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 335). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 85° (AN.), 86° (W.; M.; BL.), 86,5° (SP.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (AN.). Sublimierbar bei gelinder Wärme; zersetzt sich bei raschem Erhitzen (C.). Schwer löslich in Wasser und Benzol (GR.). Absorptionsspektrum: BUTTLE, HEWITT, *Soc.* **95**, 1756. — Gibt bei partieller Reduktion durch Na_2S_2 oder Ammoniumsulfid 4-Nitro-2-amino-phenetol (BL., *C.* **1908** II, 1826; *R.* **28**, 111). Geschwindigkeit der Nitrierung mit 95 $^0/_0$iger Schwefelsäure bei 25°: M. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° entsteht 2.4-Dinitro-anilin (BL., *R.* **27**, 52; s. a. SA., *A.* **174**, 264). 2.4-Dinitro-phenetol wird durch methylalkoholisches Natriummethylat in 2.4-Dinitro-anisol verwandelt (BL., *C.* **1909 I**, 1809).

[aci-2.4-Dinitro-phenol]-äthyläther $C_8H_8O_5N_2 = OC\langle{C(NO_2):CH \atop CH=\!=CH}\rangle C:NO\cdot O\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 671.

Propyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Propylalkohol mit KOH und etwas Wasser (WILLGERODT, *B.* **12**, 765). — Ölig.

Isoamyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{11}H_{14}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Aus 2.4-Dinitro-phenol-Silber und Isoamyljodid (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 228). Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Isoamylalkohol mit Kali und Wasser (W., *B.* **12**, 765). — Schweres Öl.

Allyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Allylalkohol, Kali und Wasser (W., *B.* **12**, 765). — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol), bisweilen asbestähnlich. F: 46—47°.

Phenyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Phenolkalium (W., *B.* **12**, 767; vgl. MAIKOPAR, Ж. **5**, 46; *B.* **6**, 564). — Lange Nadeln. F: 71° (W.).

[4-Jod-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 4'-Jod-2.4-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus p-Jod-phenol in alkoh. Kalilauge und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (WILLGERODT, WIEGAND, *B.* **42**, 3764). — Schwach gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156°.

[4-Jodoso-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 4'-Jodoso-2.4-dinitro-diphenyläther, p-[2.4-Dinitro-phenoxy]-jodosobenzol $C_{12}H_7O_6N_2I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot IO$. *B.* Durch Verreiben von p-[2.4-Dinitro-phenoxy]-phenyljodidchlorid (s. u.) mit verd. Sodalösung (WIL., WIE., *B.* **42**, 3764). — Gelblichweißes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 131°. — Salzsaures Salz, p-[2.4-Dinitro-phenoxy]-phenyljodidchlorid $C_{12}H_7O_5N_2\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die kalte Chloroformlösung von [4-Jod-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther (WIL., WIE., *B.* **42**, 3764). Nadeln. Zersetzt sich bei 123°.

[4-Jodo-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 4'-Jodo-2.4-dinitro-diphenyläther, p-[2.4-Dinitro-phenoxy]-jodobenzol $C_{12}H_7O_7N_2I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot IO_2$. *B.* Durch Kochen von [4-Jodoso-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther mit Wasser (WIL., WIE., *B.* **42**, 3765). Beim Erwärmen von [4-Jodoso-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther mit Natriumhypochloritlösung und etwas Eisessig (WIL., WIE.). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). Explodiert bei 193°.

Phenyl-{p-[2.4-dinitro-phenoxy]-phenyl}-jodoniumhydroxyd, 4-[2.4-Dinitro-phenoxy]-diphenyljodoniumhydroxyd $C_{18}H_{13}O_6N_2I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 4'-Jodo-2.4-dinitro-diphenyläther und Jodosobenzol mit Ag_2O und Wasser bei 40° bis 60° (WIL., WIE., *B.* **42**, 3765). — Die freie Base wurde nur in Lösung erhalten. — Salze. $C_{18}H_{12}O_5N_2I\cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 178°. — $C_{18}H_{12}O_5N_2I\cdot Br$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°. — $C_{18}H_{12}O_5N_2I\cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser + wenig Alkohol). F: 159°. — $(C_{18}H_{12}O_5N_2I)_2Cr_2O_7$. Gelb, amorph. F: 112° (Zers.). — $2C_{18}H_{12}O_5N_2I\cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln. F: 185°. — $2C_{18}H_{12}O_5N_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 180°.

[2-Nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.2'-Trinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Kalium und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei 150—160° (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* **17**, 1765). — Prismen. F: 119°. — Wird durch Kalilauge langsam verseift.

[4-Nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.4'-Trinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenol-Kalium und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (WIL., H., *B.* **17**, 1765). — Täfelchen (aus Weingeist). F: 114°.

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_9N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2.4-Dinitro-phenol-Kalium bei 180—200° (WILLGERODT, *B.* **13**, 887). — Dicke Krystalle. F: ca. 195°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in 2.4-Dinitro-phenol über.

Glycerin-mono-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, Glycerin und 1 Mol.-Gew. Kalilauge (WILLGERODT, *B.* **12**, 766). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt gegen 83°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Essigsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester, [2.4-Dinitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909 II**, 1220). — Farblose Krystalle. F: 72°.

Kohlensäure-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-ester, Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_6O_{11}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot O]_2CO$. *B.* Beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 407). — Hellgelbe Warzen (aus Benzol). F: 125,5°. Fast unlöslich in absol. Äther, sehr leicht löslich in Benzol. — Zerfällt bei langem Kochen mit Wasser in CO_2 und 2.4-Dinitro-phenol. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 120—130° entsteht 2.4-Dinitro-phenetol (?).

2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure, 2.4-Dinitro-phenylätherglykolsäure $C_8H_6O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 25 g Phenylätherglykolsäure in 82 ccm stark abgekühlte Salpetersäure (48° Bé) (PRATESI, *G.* **22** I, 242). — Prismen (aus Wasser). F: 147—148°. 1 Tl. löst sich bei 21° in 353 Tln. Wasser. Unlöslich in Benzol. — $NH_4C_8H_5O_7N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_8H_5O_7N_2 + H_2O$. — $KC_8H_5O_7N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_5O_7N_2)_2 + 5H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $AgC_8H_5O_7N_2$. Schwer löslich. — $Ba(C_8H_5O_7N_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_8O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure durch methylalkoholische Salzsäure (P., *G.* **22** I, 248). — Krystalle. F: 73°.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure durch äthylalkoholische Salzsäure (P., *G.* **22** I, 247). — Krystalle. F: 77—78°.

Amid $C_8H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester oder dem Äthylester der 2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure und konz. wäßr. Ammoniak (P., *G.* **22** I, 248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—184°. Etwas löslich in siedendem Wasser.

Methansulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester $C_7H_6O_7N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot O_2S \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 5 g Methansulfonsäurephenylester in 12 g konz. Schwefelsäure mit 6,1 g Kaliumnitrat in 25 g konz. Schwefelsäure (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 248). — Blättchen (aus Alkohol). F: 82—84°. In warmem Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich.

Acetonoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetonoxim, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Natriumäthylat (WERNER, *B.* **27**, 1656). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

2.5-Dinitro-phenol, „γ-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Neben 2.3- und 3.4-Dinitro-phenol durch Nitrieren von m-Nitro-phenol (BANTLIN, *B.* **8**, 21; **11**, 2102; HENRIQUES, *A.* **215**, 324); die Trennung von den beiden Isomeren geschieht mit Hilfe von Alkohol, Benzol und 25%iger Essigsäure (HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 434; VERMEULEN, *R.* **25**, 14). Man verkocht die aus 2.5-Dinitro-4-amino-anisol (Syst. No. 1852) erhältliche Diazoniumverbindung mit Alkohol (REVERDIN, BUCKY, *B.* **39**, 2691; *Bl.* [3] **35**, 1113; *C.* **1906** II, 1189). Beim Kochen des Diazoniumsulfates, das aus 2.5-Dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure (Syst. No. 1852) in konz. Schwefelsäure durch $NaNO_2$ erhalten wird, mit Alkohol (R., BU., *B.* **39**, 2683; *Bl.* [3] **35**, 1103; *C.* **1906** II, 1188). — Schwach gelbe Nadeln (aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Ligroin). F: 104° (BA., *B.* **8**, 22), 108° (R., BU.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und in Äther leicht löslich (BA., *B.* **11**, 2103). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,7 \times 10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 298; HO., WI.). — Gibt beim Nitrieren 2.3.6- und 2.4.5-Trinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (BLANKSMA, *R.* **21**, 258; 27, 35 Anm. 2)] (HENRIQUES). — Salze: BANTLIN, *B.* **11**, 2103. — $KC_6H_3O_5N_2 + 2H_2O$. Dicke hellrote Nadeln. — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2 + 2H_2O$. Hellrote faserige Krystalle. — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2 + 3H_2O$. Dünne braune Nädelchen, zu Warzen vereinigt.

Methyl-[2.5-dinitro-phenyl]-äther, 2.5-Dinitro-anisol, „γ-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dinitroso-anisol (Syst. No. 771) mit Ferricyankalium (BEST, *A.* **255**, 188). Neben 2.3- und 3.4-Dinitro-anisol beim Nitrieren von m-Nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0°; Ausbeute 40,6% (HOLLEMAN, *R.* **22**, 271). Aus 2.5-Dinitro-phenol-Kalium mit Methyljodid und Methylalkohol bei 100° (HENRIQUES, *A.* **215**, 339; vgl. BANTLIN, *B.* **11**, 2105). Aus 2.5-Dinitro-phenol-Silber und Methyljodid in Benzol (HO., WILHELMY, *R.* **21**, 441). Beim Erwärmen von 2.5-Dinitro-phenol-Kalium mit Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 14). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Monoklin (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 565). F: 96° (BA.), 97,0° (korr.) (HO., WI.). Siedet unzersetzt über 360°; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BA.). D^{18}: 1,476 (J.); $D^{109,3}$: 1,3429; $D^{127,5}$: 1,3233 (HO., WI.). Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2: HO., *R.* **22**, 272. — Wird in alkoh.-ammoniakalischer Lösung von H_2S zu 5-Nitro-2-amino-anisol reduziert (V.). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 210° langsam in 2.5-Dinitro-anilin über (HE., *A.* **215**, 339). Liefert mit methylalkoh. Natriummethylat 4-Nitro-resorcin-dimethyl-äther (V.).

2.6-Dinitro-phenol, „*β*-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 2.4-Dinitro-phenol in kleiner Menge beim Kochen von m-Dinitro-benzol mit Kaliumferricyanid und Natronlauge (HEPP, *A.* **215**, 354). Entsteht neben 2.4-Dinitro-phenol [in relativ geringer Menge (SALKOWSKI, *A.* **174**, 270)] beim gelinden Erwärmen von o-Nitrophenol mit etwa 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,37) (HÜBNER, SCHNEIDER, *Z.* **1871**, 524; *A.* **167**, 100; vgl. ARMSTRONG, *B.* **4**, 531; *Z.* **1871**, 522). Beim Nitrieren von 3-Nitro-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1066), neben 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure (HÜBNER, BABCOCK, SCHAUMANN, *B.* **12**, 1346). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure (Syst. No. 1069) mit Wasser auf 170° (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* **10**, 1255). Durch Kochen der aus 2.6-Dinitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) erhältlichen Diazoniumverbindung mit viel absol. Alkohol (REVERDIN, DRESEL, *B.* **38**, 1598; *Bl.* [3] **33**, 567). — *Darst.* Durch Nitrierung des o-Nitrophenols: HÜ., SCHN., *A.* **167**, 100; Aufarbeitung des Gemisches der Isomeren: SA., *A.* **174**, 271; HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 433. — Hellgelbe, kurze, feine Nädelchen (aus Wasser); derbe lange Nadeln (aus Chloroform); Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 61,78° (MILLS, *Philos. Magazine* [5] **14**, 27; *J.* **1882**, 104), 63—64° (HÜ., SCH.), 63,9° (korr.) (KÖRNER, *G.* **4**, 326; *J.* **1875**, 338), 64° (HO., WI.). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren; verflüchtigt sich schwerer mit Wasserdämpfen als 2.4-Dinitro-phenol (HÜ., SCH.). Löst sich in kaltem Wasser etwas mehr, in kochendem Wasser weniger als 2.4-Dinitro-phenol; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, siedendem Alkohol (HÜ., SCH.). Absorptionsspektrum in saurer und alkal. Lösung: BUTTLE, HEWITT, *Soc.* **95**, 1756. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,174 \times 10^{-3}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 298), $0,27 \times 10^{-3}$ (HO., WI.). Bindet bei gewöhnlicher Temperatur $2NH_3$ (KORCZYŃSKI, *C.* **1906** II, 2009; **1909** II, 805). — Läßt sich mit Zinn und Salzsäure zu 2.6-Diamino-phenol, mit H_2S in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung zu 6-Nitro-2-amino-phenol reduzieren (POST, STUCKENBERG, *A.* **205**, 79, 85). Wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt (HÜ., SCH., *Z.* **1871**, 528). — $NaC_6H_3O_5N_2 + 3H_2O$. Hochrote, feine, lange Nadeln (HÜ., SCH.). — $KC_6H_3O_5N_2$. Platte, rote, dichroitische Nadeln. D^{20}: 1,757; löst sich in 61,14 Tln. Wasser von 6°, in 47,19 Tln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552, 1554). Löslich in 59,8 Tln. Wasser von 6° (HÜ., SCH.). — $AgC_6H_3O_5N_2$. Dunkelrote breite Nadeln (KUMPF, *A.* **224**, 116). D^{20}: 2,733; löst sich in 309,29 Tln. Wasser von 6°, in 288,62 Tln. von 15° (P., M.). — $AgC_6H_3O_5N_2 + H_2O$. Rote Nadeln oder braune Blättchen (KÖ.; KU.). — $AgC_6H_3O_5N_2 + 2H_2O$. Kupferrote Nadeln (KÖ.). — $Mg(C_6H_3O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Rote derbe Nadeln (HÜ., SCH.). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2 + H_2O$. Platte goldgelbe Nadeln. D^{20}: 2,406; löst sich in 604,88 Tln. Wasser von 6°, in 558,83 Tln. von 15° (P., M.); löslich in 555 Tln. Wasser von 7°; fast unlöslich in kochendem Alkohol (von 90%) (HÜ., SCH.). — $Pb(C_6H_3O_5N_2)_2 + PbO$. D^{20}: 2,807; löst sich in 3425,5 Tln. Wasser von 6° und in 2705,9 Tln. von 15° (P., M.).

Methyl-[2.6-dinitro-phenyl]-äther, 2.6-Dinitro-anisol, „*β*-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenol-Silber und CH_3I (SALKOWSKI, REHS, *B.* **7**, 371; SA., *A.* **174**, 272), vorteilhaft in reinem Äther (KÖRNER, *G.* **4**, 326; *J.* **1875**, 339) oder in Benzol (HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 439). Beim Nitrieren von o-Nitro-anisol, neben viel 2.4-Dinitro-anisol (HO., WI.; HO., *R.* **22**, 265). — Farblose, leicht sublimierbare Nadeln (aus Alkohol). F: 115,8° (korr.) (KÖ.), 116° (SA.), 117,5° (korr.) (HO., WI.), 118° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552). D^{20}: 1,319 (P., M.); $D^{128,8}$: 1,3000; $D^{136,7}$: 1,2906 (HO., WI.). Löst sich bei 21° in 110 Tln. Alkohol von 95 Vol.-% (SA.); Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2: HO., *R.* **22**, 272 Anm. 1. — Beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht 2.6-Dinitro-phenol (VERMEULEN, *R.* **25**, 21). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 130° 2.6-Dinitro-anilin (KÖ.; SA.).

Äthyl-[2.6-dinitro-phenyl]-äther, 2.6-Dinitro-phenetol, „*β*-Dinitrophenetol" $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenol-Silber durch Äthyljodid (SALKOWSKI, REHS, *B.* **7**, 371; SA., *A.* **174**, 273). — Farblose Nadeln. F: 57—58°.

3.4-Dinitro-phenol, „*δ*-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Neben 2.3- und 2.5-Dinitro-phenol durch Nitrieren von m-Nitro-phenol (BANTLIN, *B.* **8**, 21; **11**, 2103; HENRIQUES, *A.* **215**, 324); die Trennung von den beiden Isomeren geschieht mit Hilfe von Alkohol, Benzol und 25%iger Essigsäure (HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 434; VERMEULEN, *R.* **25**, 14). — Krystallisiert aus Wasser in farblosen seideglänzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen; F: 134°; schmilzt unter Wasser bei 50—60° und bleibt dann lange flüssig; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B., *B.* **11**, 2104). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,7 \times 10^{-6}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 298), $4,3 \times 10^{-6}$ (HO., WI.). — Gibt beim Nitrieren 3.4.6-Trinitro-phenol, ein Isomeres desselben (?) und Styphninsäure [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (BLANKSMA, *R.* **21**, 258)] (HE., *A.* **215**, 328). — $Ba(C_6H_3O_5N_2)_2 + 3H_2O$. Rote, sehr leicht lösliche Nadeln (BANTLIN).

Methyl-[3.4-dinitro-phenyl]-äther, 3.4-Dinitro-anisol, „δ-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben 2.3- und 2.5-Dinitro-anisol durch Nitrieren von m-Nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0°; Ausbeute 8,2% (HOLLEMAN, *R.* **22**, 271). Aus 3.4-Dinitro-phenol in Natronlauge mit Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 14). Aus 3.4-Dinitro-phenol-Kalium und Methyljodid (BANTLIN, *B.* **11**, 2105). Aus 3.4-Dinitrophenol-Silber und Methyljodid in Benzol (HO., WILHELMY, *R.* **21**, 441). — Feine goldgelbe Nadeln. F: 70° (B.), 69,3° (korr.) (HO., WI.). $D^{110,2}$: 1,3338; $D^{139,5}$: 1,3138 (HO., WI.). Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2: HO., *R.* **22**, 272. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 190° 4-Nitro-3-amino-anisol (B.). Beim Kochen mit methylalkoholischem Natrium-methylat entsteht 4-Nitro-resorcin-dimethyläther (V.).

3.5-Dinitro-phenol, „ϑ-Dinitrophenol" $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 3.5.3'.5'-Tetranitro-azoxybenzol beim Kochen von 1.3.5-Trinitro-benzol mit verd. Sodalösung (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **13**, 151; vgl. HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 438). In besserer Ausbeute (HO., WI.) durch 5—6-stdg. Erhitzen von 3.5-Dinitro-anisol mit konz. Salzsäure auf 170—180° im Druckrohr (LOBRY DE BRUYN, *R.* **9**, 209). Durch Verseifung von 3.5-Dinitro-anisol mit 4—5 Mol. konz. Schwefelsäure im offenen Gefäß bei 130° (HANTZSCH, *B.* **40**, 341). Man diazotiert das 3.5-Dinitro-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) in schwefelsaurer Lösung und kocht die erhaltene Diazoverbindung mehrere Stunden lang mit absol. Alkohol (REVERDIN, DRESEL, *B.* **38**, 1596; *Bl.* [3] **33**, 565; *C.* **1905** I, 1602). — Seideglänzende farblose Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 122° (L. DE B.; R., D.; H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther (L. DE B., v. LEE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1 \times 10^{-7}$ (HO., WI., *R.* **21**, 443). Bindet bei gewöhnlicher Temp. $1^1/_2$ NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1909** II, 805). — Liefert in alkal. Lösung mit Bromwasser 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol, beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure + Schwefelsäure Pentanitrophenol, beim Nitrieren mit schwächerer Salpetersäure (D: 1,45) allein Trinitrophloroglucin (BLANKSMA, *R.* **21**, 255, 261). — Salze: HANTZSCH, *B.* **40**, 347. Zur Konstitution vgl. HA., *B.* **40**, 330. — Ammoniumsalz. Gelb; sehr unbeständig. — $LiC_6H_3O_5N_2 + H_2O$. Rein gelb; ziemlich schwer löslich. — $NaC_6H_3O_5N_2 + C_2H_6O$. Rein gelb; leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_3O_5N_2 + C_2H_6O$. Orangefarben. Wird bei 100° heller und nach dem Erkalten allmählich wieder orange. — $RbC_6H_3O_5N_2 + H_2O$. Orange. Wird bei 100° wasserfrei, aber nicht heller.

Methyl-[3.5-dinitro-phenyl]-äther, 3.5-Dinitro-anisol, „ϑ-Dinitroanisol" $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen (LOBRY DE BRUYN, *R.* **9**, 208) oder durch 4-tägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur (HOLLEMAN, WILHELMY, *R.* **21**, 441) von 1.3.5-Trinitro-benzol mit einer Lösung von Natrium in absol. Methylalkohol. — *Darst.* Zu einer heißen Lösung von 106 g 1.3.5-Trinitro-benzol in 700 ccm Methylalkohol fügt man eine solche von 12—13 g Natrium in 300 ccm Methylalkohol und läßt abkühlen (VERMEULEN, *R.* **25**, 16). — Farblose Nadeln (aus Alkohol); Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 566; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 116). F: 105° (L. DE B.), 105,8° (korr.) (HO., WI.). D^{12}: 1,558 (J.); D^{109}: 1,3445; $D^{130,4}$: 1,3222 (HO., WI.). Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, CS_2: HO., *R.* **22**, 272. Löst sich in verflüssigtem Ammoniak mit violetter Farbe (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Liefert bei der Reduktion mit H_2S in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung 5-Nitro-3-amino-anisol (V.). Gibt mit alkoh. Na_2S_2 5-Nitro-3-amino-anisol und wenig 5.5'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-azoxybenzol (BLANKSMA, *R.* **28**, 111). Wird in salzsaurer Lösung durch Zinn zu 3.5-Diamino-anisol reduziert (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 435). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,44) und H_2SO_4 2.3.5-Trinitro-anisol, das bei weiterem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) und H_2SO_4 in 2.3.5.6-Tetranitro-anisol übergeht (BL., *R.* **23**, 111, 114).

Äthyl-[3.5-dinitro-phenyl]-äther, 3.5-Dinitro-phenetol, „ϑ-Dinitrophenetol" $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von verd. äthylalkoholischem Natriumäthylat auf 1.3.5-Trinitro-benzol in schlechter Ausbeute (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **13**, 153; HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 444; BLANKSMA, *R.* **24**, 40). — Krystalle (aus Salpetersäure durch Wasser oder aus Alkohol). F: 96° (BL.), 97° (H., AI.). — Wird durch H_2S in alkoh.-ammoniakalischer Lösung zu 5-Nitro-3-amino-phenetol reduziert (BL.). Wird von Zinn und Salzsäure in 3.5-Diamino-phenetol verwandelt (H., AI.). Läßt sich durch Salpeterschwefelsäure in 2.3.5-Trinitro-phenetol und in 2.3.5.6-Tetranitro-phenetol überführen (BL.).

Essigsäure-[3.5-dinitro-phenyl]-ester, [3.5-Dinitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-phenol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HELLER, KAMMANN, *B.* **42**, 2192). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 126—127°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, schwer in Ligroin. — Wird von Brom in Eisessig nicht angegriffen.

3.5-Dinitro-phenoxyessigsäure, 3.5-Dinitro-phenylätherglykolsäure $C_8H_6O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verkochen der Diazoniumverbindung aus 3.5-Dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure mit Alkohol (REVERDIN, BUCKY, *B.* **39**, 2686; *Bl.* [3] **35**, 1107; *C.* **1906** II, 1188). — Hellbraunes Krystallpulver. F: 207°. Löslich in kalter Sodalösung.

4-Chlor-2.3-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-phenol in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung und kocht das Produkt mit CuCl (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1483). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Etwas mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in siedendem Wasser und in organischen Solvenzien.

5-Chlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol durch verd. Kalilauge (KÖRNER, *G.* **4**, 375; *J.* **1875**, 323). Aus 5-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol durch Alkalien (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 135635; *C.* **1902** II, 1287). — F: 90°; in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther (B. A. S. F.).

Methyl-[5-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **23**, 122; *C.* **1909** I, 1809). — Farblose Plättchen (aus Alkohol). F: 105°. — Gibt mit Natriummethylat 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther, reagiert entsprechend mit Natriumäthylat. Mit wäßr.-alkoh. Natronlauge entsteht 4.6-Dinitro-resorcin-1-methyläther. Mit alkoh. Na_2S bezw. Na_2S_2 entsteht 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethoxy-diphenyl-sulfid bezw. -disulfid.

Äthyl-[5-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol $C_8H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Chlor-2-nitro-phenetol mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **23**, 123; *C.* **1909** I, 1809). — F: 112°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoh. Natriummethylat 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther; reagiert entsprechend mit Natriumäthylat. Mit Anilin entsteht 4.6-Dinitro-3-anilino-phenetol.

6-Chlor-2.4-dinitro-phenol, „β-Chlordinitrophenol" $C_6H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von o-Chlor-phenol in Salpetersäure (D: 1,36) (MÜLLER, *Ar.* **203**, 111, 120; FAUST, MÜLLER, *A.* **173**, 312; vgl. auch: GRIESS, *A.* **109**, 286; sowie ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 96; *J.* **1872**, 607; GR. bei PETERSEN, *B.* **8**, 369). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,36) auf 6-Chlor-2-nitro-phenol (FA., M., *A.* **173**, 307; vgl. FA., SAAME, *A. Spl.* **7**, 196) oder auf 2-Chlor-4-nitro-phenol (M., *Ar.* **208**, 108; FA., M.; ARMSTRONG, *Soc.* **25**, 15; *J.* **1872**, 397). Durch Einleiten von Chlor in 2.4-Dinitro-phenol (FA., *Z.* **1871**, 338; *J.* **1871**, 470) in Gegenwart von $SbCl_5$ bei 120° (AR., *Soc.* **25**, 13; *J.* **1872**, 397). Beim Kochen von 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol mit Salpetersäure (AR., *Soc.* **24**, 1121; *J.* **1871**, 474). Beim Einleiten von Chlor in ein siedendes Gemisch von Pikrinsäure, Wasser und Jod bis zum Auftreten von Chlorpikrin entstehen wenig 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol und viel 6-Chlor-2.4-dinitrophenol (STENHOUSE, *Soc.* **20**, 433; *A.* **145**, 362; PETERSEN, *B.* **8**, 369; ARMSTRONG, *B.* **8**, 650). Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzophenon (Syst. No. 779) mit Salpetersäure (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 229). Bei der Einw. von Salpetersäure auf 2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) unterhalb 60° (AR., *Soc.* **24**, 1113, 1118; *J.* **1871**, 471, 473) oder auf 6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (AR., *Soc.* **24**, 1120; *J.* **1871**, 473; *B.* **7**, 405). Durch Kochen der Diazoniumverbindung aus 4.6-Dinitro-2-amino-phenol mit Salzsäure und CuCl (ALOY, FRÉBAULT, *Bl.* [3] **33**, 497; vgl. FA., *Z.* **1871**, 339). — Fast farblose Blättchen (aus Mineralsäuren), sechsseitige Tafeln (aus Chloroform). F: 113—114° (Z., B.), 111° (FA., S.; MÜLLER), 110—111° (AR., *Soc.* **24**, 1113; **25**, 96), 109° (AL., FR.). Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther (GRIESS), sehr leicht in Benzol (AL., FR.); Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure lösen in der Wärme reichlich (GR.). Bindet 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Schmeckt sehr bitter; das Pulver oder der Dampf reizt heftig zum Husten und Niesen (GR.).

Salze: $NH_4C_6H_2O_5N_2Cl$. Gelbe glänzende Nadeln, die bei 100° sublimieren (GRIESS, *A.* **109**, 290). — $NH_4C_6H_2O_5N_2Cl + 1 H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (FAUST, SAAME, *A. Spl.* **7**, 196). — $NH_4C_6H_2O_5N_2Cl + 1^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1114; *J.* **1871**, 471). — $NaC_6H_2O_5N_2Cl + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (AR.). — $KC_6H_2O_5N_2Cl + H_2O$. Gelbe Nadeln (AR.). — $Cu(C_6H_2O_5N_2Cl) + 8 H_2O$. Gelbgrüne haarfeine Nadeln (AR.). — $AgC_6H_2O_5N_2Cl + H_2O$. Gelbe Nadeln und Blätter (aus heißem Wasser) (FA., S.). Wird wasserfrei bei 100° (GRIESS; FA., S.). — $Mg(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + 7 H_2O$ und $+ 10 H_2O$ (AR.). — $Ca(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + 7 H_2O$. Goldgelbe Nadeln (AR.). — $Ba(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + aq$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (GRIESS). Krystallisiert nach FA., S. mit 9 H_2O, nach AR. mit $9^1/_2 H_2O$, nach MÜLLER (*Ar.* **203**, 122) und FA., M. (*A.* **173**, 314) mit 10 H_2O; enthält nach dem Trocknen, über Schwefelsäure im Vakuum, noch 1 H_2O und ist dann tief rot (GRIESS).

Methyl-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 6-Chlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl$ $= (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2-Chlor-4-nitro-anisol in Salpetersäure (D: 1,52) sowie beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° (REVERDIN, PHILIPP, *B.* **36**, 3774; *Bl.* [3] **33**, 1320; *C.* **1906** I, 233). — Amorph. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol. — Bei der Kuppelung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat entsteht eine Verbindung, die sich aus wasserfreiem Aceton in carminroten, aus wasserhaltigem Aceton in gelbroten Krystallen vom Schmelzpunkt 182—185° abscheidet und in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich, in Ligroin unlöslich ist.

3-Chlor-2.4-dinitro- oder 5-Chlor-2.4-dinitro- oder 3-Chlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von m-Chlor-anisol in ein zwischen —10° und +20° erhaltenes Gemisch von Salpetersäure (D: 1,52) mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure (R., PH., *B.* **36**, 3776; *Bl.* [3] **33**, 1322; *C.* **1906** I, 233). — Blättchen (aus Ligroin). F: 102—104°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, heißem Ligroin.

4-Chlor-2.6-dinitro-phenol, „α-Chlordinitrophenol" $C_6H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) mit Sodalösung (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 122; *Z.* **1870**, 234). Beim Eintragen von p-Chlor-phenol in Salpetersäure (D: 1,4) (DUBOIS, *Z.* **1867**, 206; *J.* **1867**, 613). Als Nebenprodukt bei der Nitrierung des p-Chlor-anisols (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2623; *J.* **1899**, 1625), sowie des p-Chlor-phenetols (R., DÜRING, *B.* **32**, 153). Aus 4-Chlor-2-nitro-phenol durch rauchende Salpetersäure (FAUST, SAAME, *A. Spl.* **7**, 194; KÖRNER, *G.* **4**, 395; *J.* **1875**, 339). Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol mit konz. Salpetersäure (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 164; vgl. PET., *B.* **6**, 370). Beim Chlorieren von 2.6-Dinitro-phenol in $SbCl_5$ bei 105° (GORDON, *Chem. N.* **63**, 222; *C.* **1891** I, 1031; vgl. ARMSTRONG, *B.* **6**, 649). Beim Einleiten von Chlor in kochendes Gemisch von Pikrinsäure, Wasser und Jod bis zum Auftreten von Chlorpikrin entstehen wenig 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol und wesentlich 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (STENHOUSE, *Soc.* **20**, 433; *A.* **145**, 362; PET., *B.* **6**, 368; vgl. AR., *B.* **6**, 650). Beim Nitrieren von 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure, in geringer Menge neben anderen Produkten (SMITH, PEIRCE, *B.* **13**, 35). Aus 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) und Salpetersäure (D: 1,33 bis 1,40) (PET., B.-PR., *A.* **157**, 154, 165; vgl. PET., *B.* **6**, 371). Durch Einw. von Salpetersäure auf das Kaliumsalz der 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* **7**, 405). Beim Kochen von 4-Chlor-2.6-dinitro-anilin mit Kalilauge (KÖ., *G.* **4**, 396; *J.* **1875**, 339, 353). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Wasser), Nadeln oder Prismen (aus Alkohol, Äther oder Chloroform), dünne Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HESSENBERG, *A.* **157**, 157; BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 396; FELS, *Z. Kr.* **32**, 382; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 133). F: 80,5° (PET., B.-PR.), 81° (DU.), 81,5—82° (F.). Unzersetzt flüchtig (DU.); sublimierbar (PET., B.-PR.). D^{22}: 1,74 (F.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol, Äther (PET., B.-PR.). Bindet 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Bei der Einw. von Brom unter verschiedenen Bedingungen entsteht 4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol (GORDON). Schmeckt bitter, riecht safranartig (DU.).

Salze: PET., B.-PR., *A.* **157**, 159 ff. — $NH_4C_6H_2O_5N_2Cl$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $NaC_6H_2O_5N_2Cl + 3H_2O$. Scharlachrote Drusen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $KC_6H_2O_5N_2Cl$. Lange rötliche Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $Cu(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + 2H_2O$. Safrangelbe Nadeln oder platte Säulchen (aus Wasser). — $AgC_6H_2O_5N_2Cl$. Feine hochrote Nadeln. — $Ba(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + H_2O$. Feine hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Pb(C_6H_2O_5N_2Cl)_2 + H_2O$. Gelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Methyl-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl$ $= (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol-Silber und Methyljodid (KÖRNER, *G.* **4**, 396; *J.* **1875**, 339). — Fast farblose Blättchen. F: 65,4° (korr.). — Gibt mit Ammoniak schon in der Kälte 4-Chlor-2.6-dinitro-anilin.

Äthyl-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-2.6-dinitro-phenetol $C_8H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol-Silber und Äthyljodid (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 161). — Blaßgelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 54—55°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

6-Chlor-2.3 oder 3.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 6-Chlor-3-nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 19—37° (REVERDIN, PHILIPP, *B.* **36**, 3775; *Bl.* [3] **36**, 1321; *C.* **1906** I, 233). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 79°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol, löslich in Alkohol, Ligroin. — Das bei der Reduktion entstehende Amin zeigt die Reaktionen eines o-Diamins.

4.6-Dichlor-2.3 oder 2.5-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anisol oder 4.6-Dichlor-2-nitro-anisol beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 519). — Krystalle (aus Äther-Alkohol). Rhombisch (MOREL,

A. ch. [6] **20**, 520; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 139). F: 68° (H.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform (H.).

4.6-Dichlor-2.3-dinitro- oder 4.6-Dichlor-2.5-dinitro- oder 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Propionsäure-[2.4-dichlor-phenyl]-ester mit Salpeterschwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 2 Tle. Salpetersäure [D: 1,48]) (GARZINO, *B.* **25** Ref., 120; *C.* **1890** I, 820). — Nädelchen. F: 105—106°. — $KC_6HO_5N_2Cl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Rote Büschel. — $Ca(C_6HO_5N_2Cl_2)_2 + 3H_2O$. Citronengelbe Prismen. — $Ba(C_6HO_5N_2Cl_2)_2 + aq$. Orangerote Blätter mit $2H_2O$; krystallisiert bei raschem Abkühlen mit $3H_2O$ in gelben Schüppchen.

Methyl-[2.4.6-trichlor-3.5-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 2.4.6-Trichlor-anisol (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] **20**, 527). — Prismen (aus Alkohol). F: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Äthyl-[2.4.6-trichlor-3.5-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-phenetol $C_8H_5O_5N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-phenetol mit Salpeterschwefelsäure (FAUST, *A.* **149**, 153). — Derbe Prismen. F: 100°.

5-Brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge (1:6) im Wasserbade (KÖRNER, *G.* **4**, 400; *J.* **1875**, 340). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und konz. Salpetersäure. — Das Kaliumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in sehr langen, hellgelben, wasserfreien Nadeln. Erkaltet die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und dekrepitieren dabei stark. — Silbersalz. Tief carmoisinrote Nadeln und Blättchen (aus Wasser).

Methyl-[5-brom-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 5-Brom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-nitro-anisol durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **23**, 120). Aus 5-Brom-2.4-dinitro-phenol-Silber und Methyljodid (KÖRNER, *G.* **4**, 400; *J.* **1875**, 341). — Prismen (aus Äther), Tafeln (aus Alkohol). F: 109,4° (korr.) (K.), 110° (B.). — Natriummethylat reagiert unter Bildung von 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther (B.). Alkoh. Ammoniak liefert 4.6-Dinitro-3-amino-anisol; analog reagieren Methylamin, Äthylamin und alkoh. Anilin (B.).

6-Brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot OH$. Beim Nitrieren von o-Brom-phenol in Eisessig (KÖRNER, *G.* **4**, 389; *J.* **1875**, 335); in kleiner Menge auch beim Nitrieren von p-Brom-phenol in Eisessig (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 683). Bildet sich daher auch beim Nitrieren des rohen Gemisches aus o- und p-Brom-phenol (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 171). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und konz. Salpetersäure (ARMSTRONG, HARROW, *Soc.* **29**, 477; *J.* **1876**, 448). Bei der Nitrierung von 6-Brom-2-nitro-phenol (ME., ST.) oder 2-Brom-4-nitro-phenol (KÖ., *Z.* **1866**, 324; ME., ST.). Aus 4-Brom-2-nitro-phenol durch 2—3-stündige Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (ME., ST.). Durch kurzes Erwärmen von 2.4-Dinitro-phenol mit Brom (LAURENT, *Gm.* **2**, 676; *Grh.* **3**, 36). Entsteht sehr schnell aus 2.4-Dinitro-phenol und Brom in Wasser (ALLEN, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **7**, 592). Durch längeres Kochen von 6-Brom-2.4-dinitro-anisol mit Sodalösung (BALBIANO, *G.* **14**, 236). Beim Erwärmen von 4-Brom-2.6-dinitro-phenol mit Wasser und Brom auf 100° (ARMSTRONG, *Soc.* **26**, 520; *J.* **1875**, 427) oder mit Eisessig und etwas Salpetersäure auf 100° (GORDON, *Chem. N.* **63**, 222; *C.* **1891** I, 1031). Aus Pikrinsäure mit Brom und Wasser in gelinder Wärme (AR., *B.* **6**, 650) oder mit Brom und $FeBr_3$ bei 100° (MAC KERROW, *B.* **24**, 2945). Beim Erwärmen von 6-Brom-2-nitro-4-benzyl-phenol mit Salpetersäure und Eisessig (RENNIE, *Soc.* **41**, 224). Aus $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan und konz. Salpetersäure in Eisessig, neben 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 208). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf $\alpha.\alpha$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan, α-Phenyl-$\alpha.\alpha$-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan oder Diphenyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan (Z., *A.* **363**, 265, 277, 281). Aus 2.6-Dibrom-4-nitroso-phenol (Syst. No. 671) durch konz. Salpetersäure (FORSTER, ROBERTSON, *Soc.* **79**, 689). Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,5) (Z., BIRSCHEL, *A.* **362**, 227). Beim Nitrieren von 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4), neben anderen Produkten (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* **25**, 859; *C.* **1873**, 265). Bei vorsichtigem Nitrieren von 6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) (AR., *Soc.* **25**, 866; *C.* **1873**, 377). Beim Kochen von 6-Brom-2.4-dinitro-anilin (Syst. No. 1671) mit wäßr. Kalilauge (1:6) (KÖRNER, *G.* **4**, 394; *J.* **1875**, 337). — Schwefelgelbe Prismen (aus Äther), fast farblose Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol-Benzin). Monoklin (LAURENT). F: 117° (AR., BRO.; F., R.), 118° (Z., BI.), 118,2° (korr.) (KÖ.), 118—119° (Z., GOL.), 119—120° (Z.). Sublimiert, wenn vorsichtig erhitzt; detoniert bei schnellem Erhitzen (KÖ., *Z.* **1866**, 324). Mit Wasserdampf nur wenig flüchtig (ME., ST.). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich in kochendem Alkohol, noch leichter in Äther (LAU.). Bindet 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $NH_4C_6H_2O_5N_2Br$ +

$2H_2O$. Gelbe rhombische Prismen; sublimierbar (LAU.). — $NaC_6H_2O_5N_2Br + 1^1/_2 H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (BAL.). — $KC_6H_2O_5N_2Br + H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (AR., BROWN; AR., *B.* **6**, 650). — $KC_6H_2O_5N_2Br + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; verliert an der Luft $^1/_2 H_2O$ (HÜ., BRE.). — $Ca(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + 7H_2O$. Goldgelbe Blättchen oder dunkelorangegelbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (AR., BROWN; BAL.). — $Ca(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + 8H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (AR., BROWN; AR., *B.* **6**, 650). — $Ca(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + 12H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HÜ., BRE.). — $Ba(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HÜ., BRE.). — $Ba(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + 4H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln oder gelbrote Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (LAU.; BAL.). Hält 4 oder 5 H_2O (AR., BROWN). — $Pb(C_6H_2O_5N_2Br)_2 + PbO + 2H_2O$. Hellgelbe seideglänzende Nadeln (LAU.).

Methyl-[6-brom-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 6-Brom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure in rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten (BALBIANO, *G.* **14**, 235). — Gelbliche Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 47—48°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther.

4-Brom-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dibrom-1.3-dinitro-benzol mit wäßr.-alkoh. Kaliumnitritlösung (AUSTEN, *Amer. Journ. Science* [3] **16**, 49 Anm. 2; *J.* **1878**, 550; vgl. indessen HELLER, MEYER, *J. pr.* [2] **72**, 200). Beim Nitrieren von p-Brom-phenol in essigsaurer Lösung (KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 336; vgl. *A.* **137**, 203). Durch Nitrieren von 4-Brom-2-nitro-phenol unter Kühlung (Kö., *Z.* **1868**, 324; ARMSTRONG, *B.* **7**, 922; *Soc.* **28**, 520; MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 687). Beim Bromieren von 2.6-Dinitro-phenol in Eisessig-Lösung in gelinder Wärme (AR., *Soc.* **28**, 521), bei gewöhnlicher Temp. (GORDON, *Chem. N.* **63**, 221; *C.* **1891** I, 1030). Beim Erhitzen von 4-Brom-2.6-dinitro-anilin mit Kalilauge (AUSTEN, *Amer. Journ. Science* [3] **16**, 46). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), orangerote Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 438; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 134). F: 75,6° (korr.) (Kö., *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 336; *Privatmitteilung*), 76° (ARM., *Soc.* **28**, 521). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (AU.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (Kö., *Z.* **1868**, 324), schwer in heißem Wasser, löslich in CS_2, leicht löslich in heißer verd. Schwefelsäure, sehr leicht in heißem Eisessig (AU.). Liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 NH_3 ein orangefarbenes, mit 2 NH_3 ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1909** II, 805). — Freies 4-Brom-2.6-dinitro-phenol ist nicht haltbar; es wird durch Luft und Licht bald gerötet und enthält dann Ammoniak (Kö., *Privatmitteilung*). Gibt beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100° 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (ARM., *Soc.* **28**, 520; *J.* **1875**, **427**; vgl. GORDON), ebenso beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Salpetersäure auf 100° (GORDON). Wird durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt (AU.). — $NH_4C_6H_2O_5N_2Br$. Hellrote seidige Nadeln. Sublimiert bei 140°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (AU.). — $KC_6H_2O_5N_2Br$. Rote, metallgrün glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser (KÖRNER, *A.* **137**, 204). — $AgC_6H_2O_5N_2Br$. Rote, metallgrün glänzende Nadeln. Verpufft beim Erhitzen; schwer löslich in siedendem Wasser, viel leichter in Alkohol (AU.). — $Ba(C_6H_2O_5N_2Br)_2$. Safrangelbe Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser oder Alkohol (AU.).

Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-äther, 4-Brom-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-2.6-dinitro-phenol-Silber mit Methyljodid und Methylalkohol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 688). — Strohfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82°.

Äthyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-äther, 4-Brom-2.6-dinitro-phenetol $C_8H_7O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-2.6-dinitro-phenol-Silber mit Äthyljodid (SCHOONMAKER, VAN MATER, *Am.* **3**, 185; *J.* **1881**, 541). — Nädelchen. F: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — Wird von Natronlauge schon in der Kälte verseift.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2\cdot OH$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol mit Sodalösung (JACKSON, WARREN, *Am.* **16**, 33). — Dicke gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — $KC_6HO_5N_2Br_2$. Orangegelbe Nadeln. — $Ba(C_6HO_5N_2Br_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

2.4-Dibrom-x.x-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2\cdot OH$. *B.* Entsteht beim Behandeln von Propionsäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester mit Salpeterschwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 2 Tle. Salpetersäure [D: 1,48]) (GARZINO, *B.* **25** Ref., 120; *C.* **1890** I, 820). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 146—146,5°. — $KC_6HO_5N_2Br_2 + ^1/_2 H_2O$. — $Ba(C_6HO_5N_2Br_2)_2 + 3H_2O$.

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Trinitrophlorogluein bei 12-stdg. Kochen von 1 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit verd. Sodalösung; man fällt die filtrierte Lösung durch verd. Schwefelsäure (JACKSON, WARREN, *Am.* **16**, 29). Aus 3.5-Dinitro-phenol, gelöst in Alkali, durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **21**, 255). Durch Bromieren von 3.5-Dinitro-phenol mit 3 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (HANTZSCH, *B.* **40**, 341). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Farblose Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 188° (H.), 194° (J., W.; B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (J., W.). — Konstitution der Salze: HANTZSCH, *B.* **40**, 330. — $LiC_6O_5N_2Br_3 + H_2O$. Gelb. In Wasser schwer löslich (H.). — $NaC_6O_5N_2Br_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (J., W.). — $NaC_6O_5N_2Br_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Gelb. In Wasser gelb löslich (H.). — $KC_6O_5N_2Br_3 + C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Bei Zusatz von Kaliumäthylatlösung zur äther. Lösung von Tribromdinitrophenol (H., *B.* **40**, 342). Orangefarbene Krystalle. Wird über H_2SO_4 alkoholfrei, ohne seine Farbe zu ändern. Läßt sich durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in zwei labile Formen zerlegen, die zinnoberrote Form $O_2N \cdot C_6Br_3 \! < \! \begin{smallmatrix} O \\ | \\ KO \cdot ON \end{smallmatrix} + C_2H_5 \cdot OH$ (?) und das citronengelbe $O_2N \cdot C_6Br_3 \! < \! \begin{smallmatrix} O \\ | \\ NO \cdot OK \end{smallmatrix} + C_2H_5 \cdot OH$ (?). Alle 3 Salze sind monomolekular und von gleichem Dissoziationsgrad. — $CsC_6O_5N_2Br_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Orangefarben. Besteht aus zwei verschiedenfarbigen Komponenten, einem gelben und einem roten Salz; das rote wandelt sich sehr schnell in das gelbe um (H.). — $Ca(C_6O_5N_2Br_3)_2 + 2H_2O$. Hellorange (H.). — $Ba(C_6O_5N_2Br_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (J., W.). — $Ba(C_6O_5N_2Br_3)_2 + 2H_2O$. Hellorange (H.). — $TlC_6O_5N_2Br_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen (H.).

Äthyl-[2.4.6-tribrom-3.5-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenetol $C_8H_5O_5N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol, verteilt in Benzol und Natriumäthylat (JACKSON, WARREN, *Am.* **13**, 187). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Ligroin.

Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3.5-dinitro-phenyl]-ester, [2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenyl]-acetat $C_8H_3O_6N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol-Kalium und Acetylchlorid in äther. Lösung (HANTZSCH, *B.* **40**, 342). — Farblose Nadeln. F: 164°.

4-Jod-2.3-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot OH$. *B.* Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-phenol in Eisessig in Gegenwart von H_2SO_4 und kocht die Diazoniumverbindung mit Jodwasserstoffsäure (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1483, 1484). — Gelbbraune Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 140°.

Methyl-[5-jod-2.4-dinitro-phenyl]-äther, 5-Jod-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4.6-Dinitro-3-amino-anisol mit Jodwasserstoffsäure (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **89**, 928). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 119°.

6-Jod-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol in alkal. Lösung durch Jod und Jodsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 617; *Z.* **1868**, 325). Aus 2.4-Dinitro-phenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, *B.* **6**, 651). Aus diazotiertem 4.6-Dinitro-2-amino-phenol und Jodwasserstoffsäure (Kö.; A.). — Haarfeine citronengelbe Nadeln (aus Wasser), glasglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 106° (A.). Flüchtig mit Wasserdampf; kaum in Wasser löslich, leichter in Alkohol und Äther (Kö.). Bindet 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $KC_6H_2O_5N_2I + 2H_2O$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (Kö.), charakteristische rote Tafeln (A.).

4-Jod-2.5-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, *B.* **40**, 2857. — *B.* Neben 4-Jod-2.5-dinitro-phenoxyessigsäure aus dem Diazoniumsulfat der 2.5-Dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure und Kaliumjodid (REVERDIN, BUCKY, *B.* **39**, 2684; *Bl.* [3] **35**, 1105; *C.* **1906** II, 1188). — Citronengelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder Wasser), gelbe bis orangegelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 114—115°; in der Kälte löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton; löslich in heißem Ligroin, in kalter verd. Sodalösung und Natronlauge mit orangegelber Farbe (R., B.).

4-Jod-2.5-dinitro-phenoxyessigsäure, 4-Jod-2.5-dinitro-phenyläther-glykolsäure $C_8H_5O_7N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. R., *B.* **40**, 2857. — *B.* Neben 4-Jod-2.5-dinitro-phenol aus dem Diazoniumsulfat der 2.5-Dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure und Kaliumjodid (R., B., *B.* **39**, 2684; *Bl.* [3] **35**, 1105; *C.* **1906** II, 1188). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 201—202°; unlöslich in Ligroin, löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, in der Wärme löslich in Alkohol und verd. Aceton; sehr wenig löslich in kalter Sodalösung und Natronlauge, reichlicher in der Wärme (R., B.).

3-Jod-2.4 oder 2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer schwefelsauren Lösung von m-Jod-anisol in ein auf —10° abgekühltes Gemisch

von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (REVERDIN, PHILIPP, *B.* **38**, 3776; *Bl.* [3] **33**, 1322; *C.* **1906** I, 233). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

4-Jod-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, *B.* **6**, 650). Aus 2.6-Dinitro-phenol in überschüssiger Kalilauge mit Jod und Jodsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 397; *J.* **1875**, 340). — Chromgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 113° (A.), 112,9° (korr.) (Kö.). Wenig löslich in Alkohol (Kö.). Gibt mit 1 NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur ein rotes, mit 2 NH_3 bei —15° ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinrot erscheinen und einen metallisch-grünen Glanz zeigen, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Kalilauge (A.; Kö.).

Methyl-[6-jod-3.4-dinitro-phenyl]-äther, 6-Jod-3.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von 4.5-Dinitro-2-amino-anisol in schwefelsaurer Lösung und Umsetzen des Diazoniumsalzes mit Jodwasserstoff (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **87**, 1202). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 146—147°.

Methyl-[2-jod-3.5-dinitro-phenyl]-äther, 2-Jod-3.5-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Diazoniumsulfates aus 3.5-Dinitro-2-amino-anisol mit Jodwasserstoffsäure (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1478). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 141,5°.

Methyl-[4-jod-3.5-dinitro-phenyl]-äther, 4-Jod-3.5-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Diazoniumsulfates aus 3.5-Dinitro-4-amino-anisol mit Jodwasserstoffsäure (M., H., *Soc.* **91**, 1480). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 161—162°.

Methyl-[2.3.4-trinitro-phenyl]-äther, 2.3.4-Trinitro-anisol $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-anisol mit rauchender Salpetersäure bei 70° (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 993), mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** I, 644, 1808). — Strohfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (M., E.; B.). Explodiert bei schnellem Erhitzen (M., E.). — Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung von 2.4-Dinitro-3-amino-anisol, mit Methylamin und mit Anilin entsprechend (B.). Gibt mit wäßr. Soda 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther (B.). Reagiert mit Natriummethylat unter Bildung von 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther (B.). Verwandelt sich unter der Einw. von Natriumäthylat in ein Gemisch von 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther und 2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläther (B.).

Äthyl-[2.3.4-trinitro-phenyl]-äther, 2.3.4-Trinitro-phenetol $C_8H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-phenetol durch Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 51). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 117°. — Mit Ammoniak entsteht 2.4-Dinitro-3-amino-phenetol bezw. 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol. Mit Natriumäthylat entsteht 2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläther, mit Soda 2.4-Dinitro-resorcin-1-äthyläther.

2.3.5-Trinitro-phenol $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Man löst 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenol in konz. Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit wenig Wasser, fügt überschüssiges festes $NaNO_2$ hinzu und kocht das Produkt mit überschüssigem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1382). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Bildet mit Naphthalin eine sehr wenig beständige Additionsverbindung [orangefarbene Nadeln (aus Alkohol); F: 100—101°]. — $KC_6H_2O_7N_3$. Rote Nadeln.

Methyl-[2.3.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.3.5-Trinitro-anisol $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-anisol durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,44) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **23**, 111). — Plättchen (aus Alkohol oder aus Alkohol + Aceton). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 568; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 126). F: 104° (B.). D^{15}: 1,618 (J.). — Gibt mit Na_2S 4.6.4′.6′-Tetranitro-2.2′-dimethoxy-diphenylsulfid (B.). Reagiert mit methylalkoh. Natriummethylat unter Bildung von 3.5-Dinitro-veratrol und 3.5-Dinitro-guajacol; mit alkoh. Natriumäthylat unter Bildung von 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther, mit NH_3 unter Bildung von 3.5-Dinitro-2-amino-anisol, mit Methylamin entsprechend (B.).

Äthyl-[2.3.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.3.5-Trinitro-phenetol $C_8H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-phenetol durch Salpetersäure (D: 1,44) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **24**, 41). — Hellgelbe Krystalle. F: 80°.

2.3.6-Trinitro-phenol, „γ-Trinitrophenol" $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 2.3-Dinitro-phenol, neben 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (Blanksma, *R.* **21**, 258)] (Henriques, *A.* **215**, 326, 332). Neben 2.4.5-Trinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (B., *R.* **21**, 258; **27**, 35 Anm. 2)] beim Nitrieren von 2.5-Dinitro-phenol (H., *A.* **215**, 325). — Weiße Nadeln. F: 117—118°; Löslichkeit ähnlich wie bei 2.4.5-Trinitro-phenol (H.). — Geht beim Kochen mit rauchender Salpetersäure sehr leicht in 2.4.6-Trinitro-resorcin über (H.; B.). — $KC_6H_2O_7N_3$. Hochrote Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (H.). — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2$. Hellbraune bis goldgelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.).

Verbindung mit Naphthalin $C_6H_3O_7N_3 + C_{10}H_8$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (Henriques, *A.* **215**, 334).

2.4.5-Trinitro-phenol, „β-Trinitrophenol" $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Neben 2.3.6-Trinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (Blanksma, *R.* **21**, 258; **27**, 35 Anm. 2)] beim Nitrieren von 2.5-Dinitro-phenol (Henriques, *A.* **215**, 325, 331). Neben wenig 2.4.6-Trinitro-resorcin [bezw. 2.3.4.6-Tetranitro-phenol (Bl.)], sowie vielleicht einem isomeren Trinitrophenol beim Nitrieren von 3.4-Dinitro-phenol (Henriques, *A.* **215**, 329). — Atlasglänzende weiße Nädelchen oder Schüppchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 96° (unkorr.); äußerst löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (H.). Verbindet sich mit Naphthalin, aber nicht mit Phenanthren (H.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-resorcin (H.; vgl. Bl.). Schmeckt sehr bitter (H.). — $KC_6H_2O_7N_3$. Hellrote, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (H.). — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4H_2O$. Rotbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

Verbindung mit Naphthalin $C_6H_3O_7N_3 + C_{10}H_8$. Gelbe Nadeln. F: 72—73° (Henriques, *A.* **215**, 332). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2.4.6-Trinitro-phenol, Pikrinsäure $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$.

Geschichtliches.

Schon Peter Woulfe (*Philos. Transact. of the Royal Soc. of London* **1771**, 129) beobachtete, daß bei der Einw. von Salpetersäure auf Indigo eine gelbfärbende Substanz entsteht. Auf dieselbe Weise gewann Haussmann (*Journal de physique* **32 I**, 165 [1788]) eine sehr bittere, gelbe Krystallmasse und erkannte deren Säurenatur. Welter (*A. ch.* [1] **29**, 301 [1799]) stellte die Pikrinsäure aus Seide und Salpetersäure dar und beschrieb sie genauer. Über alte Beobachtungen vgl. ferner Chevreul, *A. ch.* [1] **72**, 113 [1809]; *Gilberts Ann. d. Physik* **44**, 148 [1813]. — Die ersten Analysen stammen von Liebig (*Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **49**, 378; *Kastners Archiv f. d. ges. Naturlehre* **13**, 365; *Ann. d. Physik* **13**, 196; *A. ch.* [2] **35**, 77; **37**, 288) und von Dumas (*A. ch.* [2] **53**, 179; *Ann. d. Physik* **29**, 99; *A.* **9**, 81). Die richtige Zusammensetzung wurde von Dumas (*A. ch.* [2] **63**, 271) angegeben, näher begründet von ihm (*A. ch.* [3] **2**, 229; *A.* **39**, 351; *J. pr.* [1] **24**, 116) und bald darauf von Marchand (*J. pr.* [1] **26**, 397). — Pikrinsäure wurde von Laurent (*A. ch.* [3] **3**, 221; *A.* **43**, 219; *J. pr.* [1] **25**, 424) aus rohem Phenol erhalten und als Trinitrophenol erkannt. Über die Struktur vgl. Körner, *Z.* **1866**, 323; *G.* **4**, 438; *J.* **1675**, 362. — Der Name Pikrinsäure wurde von Dumas (*A. ch.* [2] **63**, 271) vorgeschlagen; vorher wurde die Säure häufig als „Welters Bitter" bezeichnet. — Pikrinsäure stellt den ersten künstlichen Farbstoff dar, der in der Gespinstfärberei angewendet wurde (v. Georgievics, Lehrbuch d. Farbenchemie, 4. Aufl., herausgeg. von Grandmougin [Leipzig-Wien 1913], S. 68, 488). Guinon in Lyon führte sie 1849 in die Seidenfärberei ein und begründete ihre Fabrikation (vgl. *Grh.* **3**, 41; *Moniteur scientifique* [2] **6**, 309). Sprengel beobachtete 1871 (Engl. Patent No. 2642 [1871]; *Soc.* **26**, 803; *D.* **212**, 332), daß Pikrinsäure auf Initialzündung zu explodieren vermag und sich zu sprengtechnischer Verwendung eignet; vgl. auch Turpin, Französ. Patent No. 167512 [1885]; Sprengel, *Chem. N.* **62**, 165.

Bildung.

Bei energischer Behandlung von (rohem) Phenol mit Salpetersäure (Laurent, *A. ch.* [3] **3**, 200, 221; *A.* **43**, 204, 219; *J. pr.* [1] **25**, 405, 424). Infolge der erforderlichen längeren Anwendung hoher Temp. und konz. Salpetersäure wird ein Teil des Phenols oxydiert, so daß die Ausbeute an Pikrinsäure unbefriedigend ist (Arche, Eisenmann, D. R. P. 51321; *Frdl.* **2**, 218). Bessere Ausbeuten erhält man beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung (s. bei Darstellung, S. 266); die hierbei zunächst gebildeten Phenolsulfonsäuren werden durch Salpetersäure glatt in Pikrinsäure übergeführt; vgl. Schmitt, Glutz, *B.* **2**, 52. Pikrinsäure entsteht aus Phenol-disulfonsäure-(2.4) schon durch kalte Salpetersäure (Kekulé, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 236). Bei der Einw. von Salpeter auf Phenol-trisulfon-

säure-(2.4.6) (ARCHE, EISENMANN). Bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure auf p- und o-Nitro-phenol (KÖRNER, J. 1867, 616; Z. 1868, 323), ferner auf 2.4- und 2.6-Dinitrophenol (HÜBNER, SCHNEIDER, Z. 1871, 528), Dinitrophenolsulfonsäure oder Nitrophenoldisulfonsäure (KÖHLER, D. R. P. 67074; Frdl. 3, 804), 2.4-Dibrom-phenol (KÖRNER, A. 137, 207), o- und p-Jod-phenol (NEUMANN, A. 241, 71, 76), 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (AUSTEN, J. 1876, 550). — Aus Benzol und rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbernitrat bei höherer Temperatur, neben anderen Produkten (WOLFFENSTEIN, BÖTERS, D. R. P. 194883, 214045; C. 1908 I, 1005; 1909 II, 1286). In kleiner Menge aus Jodbenzol und Silbernitrit bei 150° (GEUTHER, A. 245, 100). Entsteht beim Kochen von 1.3.5-Trinitro-benzol mit Ferricyankalium in schwach sodaalkalischer Lösung (HEPP, B. 13, 2346; A. 215, 352). — Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-anisol (S. 288) mit Kalilauge (CAHOURS, A. ch. [3] 25, 26; A. 69, 239). Bildet sich beim Kochen von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273—274) mit Wasser (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 2, 124; Z. 1870, 235; vgl. PISANI, C. r. 39, 853; A. 92, 326) oder mit Sodalösung (CLEMM, J. pr. [2] 1, 155), momentan beim Zufügen einer wäßr. Natriumnitritlösung zu Pikrylchlorid in Aceton (KYM, B. 34, 3313). — Unter heftiger Reaktion aus Anilin und konz. Salpetersäure (HOFMANN, A. 47, 72; MUSPRATT, HOFMANN, A. 57, 210). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-anilin mit Kalilauge (PISANI, C. r. 39, 853; A. 92, 327). Beim Eintragen von diazotierter Sulfanilsäure in Salpetersäure (WENGHÖFFER, D. R. P. 125096; C. 1901 II, 1105). — Pikrinsäure tritt ferner bei fortgesetzter Einw. von Salpetersäure auf zahlreiche organische Stoffe auf (vgl. DUMAS, A. ch. [2] 53, 178; A. 9, 81; MARCHAND, J. pr. [1] 23, 363). Sie wurde z. B. aus folgenden Verbindungen und Naturprodukten erhalten: Saligenin (Syst. No. 556) (PIRIA, A. ch. [3] 14, 262; A. 56, 40); Salicin (Syst. No. 4776) (BRACONNOT, A. ch. [2] 44, 311; ERDMANN, MARCHAND, J. pr. [1] 18, 413 Anm. 3; DUMAS, A. ch. [3] 2, 229; J. pr. [1] 24, 216; A. 39, 351; PIRIA, A. ch. [3] 14, 286; A. 56, 63); Salicylaldehyd (PIRIA, C. r. 7, 940; A. ch. [2] 69, 288; A. 29, 306; 30, 156; J. pr. [1] 17, 245); Salicylsäure (MARCHAND, J. pr. [1] 26, 397); aus Chrysamminsäure (Tetranitro-1.8-dioxy-anthrachinon, Syst. No. 806) nur schwierig (MULDER, J. pr. [1] 48, 2); aus p-Cumarsäure (Syst. No. 1081) (HLASIWETZ, A. 136, 35); aus Cumarin (Syst. No. 2464) (DELALANDE, A. ch. [3] 6, 349; A. 45, 337); aus Indigo (Syst. No. 3599) (HAUSSMANN, Journ. de phys. 32 I, 165; FOURCROY, VAUQUELIN, Gehlens Journ. f. Chem. u. Physik 2, 235; A. ch. [1] 55, 305; CHEVREUL, A. ch. [1] 72, 116; Gilberts Ann. d. Physik 44, 150; LIEBIG, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Physik 49, 375; Ann. d. Physik 13, 192; A. ch. [2] 35, 74); aus Aloe (Syst. No. 4742) (SCHUNCK, A. 39, 6; 65, 234; MARCHAND, J. pr. [1] 44, 91); aus Barbaloin (Syst. No. 4742) (TILDEN, Chem. N. 25, 244; TSCHIRCH, KLAVENESS, Ar. 239, 245); aus verschiedenen Aloresinotannolen (Syst. No. 4742) (TSCHIRCH, HOFFBAUER, Ar. 243, 420); aus dem Harze der Xanthorrhoea hastilis in besonders reichlicher Menge (STENHOUSE, Philos. Magazine [3] 26, 442; 33, 55; A. 57, 88; 66, 243; LEA, J. 1858, 415); aus Xantho- und Erythro-resinotannol (Syst. No. 4743) (TSCHIRCH, HILDEBRAND, Ar. 234, 703, 706), Benzoeharz (Syst. No. 4745) (KOPP, A. ch. [3] 13, 233), Resinotannol und Siaresinotannol (Syst. No. 4745) (LÜDY, Ar. 231, 75, 476); aus Holz (HEDÉN, D. R. P. 212838; C. 1909 II, 780), aus Seide (WELTER, A. ch. [1] 29, 301; LIEBIG, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Physik 49, 381; Ann. d. Physik 13, 200; A. ch. [2] 35, 81), aus Muskelfasern (FOURCROY, VAUQUELIN).

Darstellung.

Man trägt die Mischung von 10 g Phenol mit 10 g konz. Schwefelsäure in sehr kleinen Anteilen in 30 g Salpetersäure (D: 1,4) ein. Dann erwärmt man 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade, solange die Säure noch deutlich einwirkt, wobei sich häufig ein größtenteils aus Dinitrophenol bestehendes, dunkelgelbes Öl abscheidet. Um dieses völlig in Pikrinsäure überzuführen, erwärmt man es so lange mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis eine klare braune Flüssigkeit entsteht und eine Probe, mit Wasser verdünnt, gelbe Krystalle abscheidet, die sich klar und völlig in siedendem Wasser lösen. Dann gießt man das Ganze in Wasser, filtriert nach dem Erkalten die abgeschiedene Pikrinsäure ab und krystallisiert aus heißem Wasser (E. FISCHER, Anleitung zur Darst. organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 57). — Die fabrikatorische Darstellung geschieht ebenfalls durch Nitrieren von Phenol auf dem Umwege über die Sulfonsäuren; vgl. z. B.: BRUNSWIG, Explosivstoffe [Leipzig 1909], S. 147; ESCALES, Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915), S. 174; BLÜCHER, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 11. Aufl. [Berlin-Leipzig 1921], S. 1040; KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 236. — Darst. durch Eintragen der Lösung von Phenol in heißem Paraffinöl in mit Öl überdeckte Salpetersäure: GUTENSOHN, D. R. P. 126197; C. 1901 II, 1373).

Zur Reinigung kleiner Mengen Pikrinsäure stellt man das schwer lösliche Kaliumsalz her, krystallisiert es aus siedendem Wasser um und zersetzt es mit Mineralsäure (LIEBIG, Ann. d. Physik 13, 194). Größere Mengen neutralisiert man zunächst mit Sodalösung; man trägt dann in die heiße filtrierte Lösung Soda ein, wodurch das Natriumsalz ausgefällt wird, und zerlegt dieses durch verd. Schwefelsäure (LEA, Amer. Journ. Science [2] 32, 182; J. 1861, 635; vgl. MARZELL, Chem. N. 37, 145).

Eigenschaften.

Pikrinsäure bildet hellgelbe Blätter (aus Wasser), Säulen (aus Äther), dünne Tafeln (aus Alkohol oder aus Äther). Wird durch Umkrystallisieren aus starker Salzsäure oder heißem Ligroin nahezu farblos erhalten (MARCKWALD, *B.* **33**, 1128). Die farblosen Krystalle färben sich an der Luft gelb, wahrscheinlich infolge Absorption von NH_3 und oberflächlicher Bildung von Ammoniumpikrat (CHRISTEL, *Ar.* **221**, 190). — Rhombisch pyramidal (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **24**, 274; WÜLFING, *Z. Kr.* **25**, 457; FELS, *Z. Kr.* **32**, 385; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 116). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 595; Ж. **30**, 1051. Pikrinsäure schmilzt bei 122,5° (KÖRNER, *J.* **1867**, 616; *Z.* **1868**, 323); kleine Verunreinigungen können den Schmelzpunkt stark herabdrücken (ESCALES, *S.* 348). Sie sublimiert bei weiterem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (CHEVREUL, *A. ch.* [1] **72**, 120; SCHUNCK, *A.* **38**, 8; BERTHELOT, *C. r.* **105**, 1160; *A. ch.* [6] **13**, 21), verpufft aber bei raschem Erhitzen (BER.). Näheres über explosive Zers. s. S. 269. D^{19}: 1,767 (FELS; *Z. Kr.* **32**, 385); D bei Zimmertemperatur: 1,764 (RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 730). — 1 Liter der bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthält 14,09 g Pikrinsäure (SISLEY, *Bl.* [3] **27**, 904); 100 g der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 1,33 g (JORISSEN, RUTTEN, *C.* **1809** I, 1607). 100 Tle. Wasser lösen bei 5° 0,626 Tle., bei 15° 1,161 Tle., bei 20° 1,225 Tle., bei 26° 1,380 Tle., bei 77° 3,89 Tle. Säure (MARCHAND, *J. pr.* [1] **44**, 92); 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,68 Tle., bei 20° 1,11 Tle., bei 40° 1,78 Tle., bei 60° 2,81 Tle., bei 80° 4,41 Tle., bei 100° 7,24 Tle. Pikrinsäure (DOLIŃSKI, *C.* **1805** I, 1233; *B.* **36**, 1835). Berechnete Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 100°: FINDLAY, *Soc.* **81**, 1219. Wärmetönung beim Lösen der Pikrinsäure in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [4] **28**, 329. Pikrinsäure löst sich bei 15° in 71,4 Tln. Wasser, das mit Äther gesättigt ist (*C.* **1908** I, 833). Durch Vermischen mit m-benzoldisulfonsaurem Natrium wird Pikrinsäure in Wasser leicht löslich (A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1807** I, 1650). Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch Elektrolyte: LEVIN, *Ph. Ch.* **55**, 519. Salpetersäure (SPRENGEL, *Soc.* **26**, 802; *D.* **212**, 332) und andere konz. Mineralsäuren lösen reichliche Mengen Pikrinsäure (SCHUNCK, *A.* **38**, 8). Die wäßr. Lösung wird durch konz. Schwefelsäure fast völlig gefällt (MARCHAND, *J. pr.* [1] **44**, 92), ebenso die Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser (LEA, *Amer. Journ. Science* [2] **32**, 180; *J.* **1861**, 636). Es lösen 100 g absol. Alkohol bei 20° 6,23 g, in der Siedehitze 66,22 g, 100 g Äther bei 20° 2,06 g Pikrinsäure (VIGNON, *C. r.* **148**, 844; *Bl.* [4] **5**, 492). 1 Liter der bei 20° gesättigten äther. Lösung enthält 37,0 g (SISLEY). Pikrinsäure löst sich in Äther im Verhältnis 1 : 6,5, wenn 1 Tropfen Wasser zugefügt wird (COBET, *C.* **1906** I, 233). 1 Liter wasserfreier Äther (D: 0,721) löst bei 13° 10,8 g, Äther mit 1% Wassergehalt (D: 0,726) 40 g Pikrinsäure (BOUGAULT, *C.* **1808** II, 565). 1 Tl. Pikrinsäure löst sich bei 15° in 18,53 Tln. Äther, der mit Wasser gesättigt ist (*C.* **1906** I, 833). 1 Liter der bei 20° gesättigten Lösung in Amylalkohol enthält 17,55 g Pikrinsäure (SISLEY). 100 g Benzol lösen bei 20° 5,27 g, in der Siedehitze 123,4 g Pikrinsäure (VIGNON, *C. r.* **148**, 844; *Bl.* [4] **5**, 492). Berechnete Löslichkeit in Benzol zwischen 0° und 75°: FINDLAY. Wärmetönung bei der Lösung der Pikrinsäure in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **147**, 67; *Bl.* [4] **3**, 1020. 1 Liter der bei 20° gesättigten Lösung in Toluol enthält 102,8 g Pikrinsäure (SISLEY). Pikrinsäure ist sehr wenig löslich in CS_2 und CCl_4 (HERZ, LEWY, *Z. El. Ch.* **11**, 820). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Pikrinsäure ist leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 685. Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Chloroform bezw. Bromoform: HERZ, LEWY, *Z. El. Ch.* **11**, 820; zwischen Wasser und Benzol: KURILOW, *Ph. Ch.* **25**, 425; WALDEN, *B.* **34**, 4191; ROTHMUND, DRUCKER, *Ph. Ch.* **46**, 833; zwischen Wasser und Äther: SISLEY, *Bl.* [3] **27**, 907; zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* **37**, 4748; SISLEY; zwischen Wasser und Toluol: HE., FISCH., *B.* **38**, 1142; SISLEY. — Schmelzkurve für Gemische von Pikrinsäure und Naphthalin: SSAPOSHNIKOW, RDULTOWSKI, Ж. **35**, 1073; *C.* **1804** I, 1343; *Ph. Ch.* **49**, 690; KREMANN, *M.* **25**, 1250; Dichten, Dielektrizitätskonstanten und Schmelzkurve für Gemische mit Naphthalin: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 729; Schmelzkurve für Gemische mit Guajacol bezw. den Dioxybenzolen: PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1738 ff. — Pikrinsäure zeigt in alkoh. Lösung das normale Mol.-Gew., wie aus der normalen Dampfdruck-Erniedrigung hervorgeht (RAOULT, *C. r.* **107**, 444). Bei der kryoskopischen Untersuchung zeigt Pikrinsäure das normale Mol.-Gew.: in Stickstoffdioxyd (BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 324; *G.* **30** II, 154), in absol. Schwefelsäure (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 273), in Essigsäure (RAOULT, *A. ch.* [6] **2**, 71; AUWERS, *B.* **21**, 716), in Benzol (RAOULT; AU., *Ph. Ch.* **12**, 696; **15**, 51; KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 676; ROTHM., DRU., *Ph. Ch.* **48**, 837), in Acetophenon (BRUNI, CARPENÈ, *G.* **28** II, 75), in Naphthalin (AU., *Ph. Ch.* **18**, 604, 618). Hingegen ist sie dissoziiert in Ameisensäure (kryoskopisch nachgewiesen) (BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **8** I, 275; *G.* **30** II, 78), sowie in Acetonitril (ebullioskopisch nachgewiesen) (BRUNI, SALA, *G.* **34** II, 482).

Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, Ж. **15**, 474; *J. pr.* [2] **31**, 348; *B.* **16**, 3051. Die feste Pikrinsäure ist bei der Temp. der flüssigen Luft fast farblos (HEIDUSCHKA, *Ar.* **244**, 570). Die Lösung in Wasser ist stärker gefärbt als die Säure selbst (LIEBIG, *Ann.*

d. *Physik* **13**, 196). Absorption der wäßr. Lösung: KRÜSS, *B*. **15**, 1246; UHLER, WOOD, Atlas of absorption spectra [Washington 1907], S. 55; Absorption der sehr verd. wäßr. Lösung: KNOBLAUCH, *Ann. d. Physik* [N. F.] **43**, 750; colorimetrische Untersuchung der wäßr. Lösung: HANTZSCH, *B*. **36**, 1103. Absorption der wäßr.-alkoh. und der salzsauren Lösung: BUTTLE, HEWITT, *Soc*. **95**, 1758. Absorption der alkoh. Lösung: HAERLIN, *Ann. d. Physik* **118**, 77; SPRING, *R*. **16**, 9, 15. Die Lösung in Wasser ist tiefer gelb als die in Benzol (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl*. [4] **3**, 1020). Wäßrige und in geringerem Maße auch alkoh. Lösungen von Pikrinsäure färben sich beim Erhitzen dunkler; beim Abkühlen nehmen sie die ursprüngliche Farbtiefe wieder an (v. GEORGIEVICS, *B*. **39**, 1537). Pikrinsäure löst sich z. B. auch in Pyridin mit gelber Farbe (HANTZSCH, *Ph. Ch*. **81**, 230). Die Lösungen in Chloroform und CS_2 sind farblos (CHRISTEL, *Ar*. **221**, 190), desgleichen die in Ligroin (MARCKWALD, *B*. **33**, 1128), in absol. Äther (BOUGAULT, *C*. **1903** II, 565), in Schwefeldioxyd (WALDEN, *B*. **32**, 2864) und in absol. Schwefelsäure (HA., *Ph. Ch*. **61**, 273). Die Lösungen in wasserfreier Ameisensäure und in Essigsäure sind farblos und werden auf Zusatz von Wasser intensiv gelb (BRUNI, BERTI, *R. A. L*. [5] **6** I, 279; *G*. **30** II, 82). Fluorescenz der alkoh. Lösung: STARK, *C*. **1908** II, 8.

Adsorption aus Lösungen durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch*. **57**, 433.

Spezifische Wärme: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl*. [4] **3**, 1020. Verbrennungswärme (bezogen auf flüssiges Wasser): 618,4 Cal. (BERTHELOT, Sur la force des matières explosives, T. II [Paris 1883], p. 248). Zur Bildungswärme vgl.: BERTH., *A. ch*. [4] **22**, 120; SARRAU, VIEILLE, *C. r*. **63**, 270.

Dielektrizitätskonstante: RUDOLFI, *Ph. Ch*. **66**, 730. — Elektrische Leitfähigkeit in alkoh. Lösung: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch*. **15**, 5; in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch*. **61**, 230; in wäßr. Lösung: OSTWALD, *J. pr*. [2] **32**, 354; *Ph. Ch*. **1**, 77; BADER, *Ph. Ch*. **6**, 300; ROTHMUND, DRUCKER, *Ph. Ch*. **46**, 845; VIGNON, *C. r*. **144**, 82; *Bl*. [4] **1**, 277; GORKE, *Ph. Ch*. **61**, 500; WEGSCHEIDER, LUX, *M*. **30**, 443. Leitfähigkeit und Ionisation in Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnung: JONES, JACOBSON, *Am*. **40**, 397. Leitfähigkeit der wäßr. Lösung des Natriumpikrates: GORKE. Leitfähigkeit der wäßr. und der alkoh. Lösung mit oder ohne Zusatz von HCl: VIGNON, *C. r*. **146**, 844; *Bl*. [4] **5**, 492. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,164 (berechnet aus der Verteilung zwischen Benzol und Wasser) (ROTHM., DRU., *Ph. Ch*. **46**, 841). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch*. **63**, 737. — Pikrinsäure läßt sich mit $n/_{10}$-Barytwasser in Gegenwart von Phenolphthalein oder besser Lackmoid scharf titrieren (KÜSTER, *B*. **27**, 1102). Auch Poirrierblau und Helianthin sind als Indicatoren brauchbar (IMBERT, ASTRUC, *C. r*. **130**, 36). Pikrinsäure ist eine relativ starke Säure. Metallisches Eisen löst sich in siedender konz. wäßr. Pikrinsäure (ohne Gasentwicklung unter partieller Reduktion der Säure); ähnlich verhalten sich Kupfer, Zink, Aluminium (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 106, 112; *J*. **1865**, 526). Pikrinsäure liefert mit (genügend konzentrierten) Lösungen von Ammoniumsulfat (ROSE, *Ann. d. Physik* **49**, 186), sowie Kaliumnitrat und -sulfat (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 201; LEA, *Amer. Journ. Science* [2] **32**, 183; *J*. **1861**, 636) Niederschläge von Ammonium- bezw. Kaliumpikrat. Bindet bei gewöhnlicher Temperatur 2 NH_3 (KORCZYŃSKI, *C*. **1908** II, 2009; **1906** II, 805; vgl. auch REYCHLER, *B*. 17, 2265). Pikrinsäure verbindet sich in wäßr. Lösung mit 1 Mol. Anthranilsäure oder p-Toluidin oder α-Naphthylamin zu schwachgefärbten, mit 2 Mol. zu stark gefärbten Verbindungen (SUIDA, *B*. **41**, 1909). Gibt mit Dimethylanilin in Benzol eine momentane Rotfärbung, erst dann entsteht das gelbe Pikrat; in alkoh. Lösung entsteht dagegen sofort das gelbe Pikrat (SOMMERHOFF, *C*. **1906** II, 677). — Wärmetönung bei der Neutralisation durch anorganische Basen: BERTHELOT, *A. ch*. [4] **22**, 123; **26**, 331, 336, 341; TSCHELTZOW, *C. r*. **101**, 381; *A. ch*. [6] **6**, 236; VARET, *C. r*. **116**, 560; *C*. **1894** II, 840; *A. ch*. [7] **6**, 132; durch verschiedene aromatische Amine und Phenylhydrazin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *C. r*. **147**, 67; *Bl*. [4] **3**, 1019. Kryoskopischer Nachweis der Dissoziation verschiedener Pikrate in Acetophenonlösung: BRUNI, CARPENÈ, *G*. **28** II, 71. — Pikrinsäure verbindet sich auch mit vielen Kohlenwasserstoffen (der aromatischen Reihe) (FRITZSCHE, *J. pr*. [1] **73**, 282; *J*. **1857**, 456; *C. r*. **54**, 910; *J*. **1862**, 420; BERTHELOT, *Bl*. [2] **7**, 30; *A. ch*. [4] **12**, 173; *J*. **1867**, 604; KÜSTER, *B*. **27**, 1101) zu gut charakterisierten Produkten; vgl. S. 271 bis 275. Vergleich der Benzol-Homologen im Verhalten gegen Pikrinsäure: K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B*. **39**, 343. Pikrinsäure liefert auch mit vielen aromatischen Phenolen Additionsverbindungen (v. GOEDIKE, *B*. **26**, 3042). Einfluß der Allyl- und Propenyl-Gruppe in aromatischen Verbindungen auf die Fähigkeit, Pikrinsäure zu addieren: BRUNI, TORNANI, *R. A. L*. [5] **13** II, 186; *G*. **34** II, 477.

Pikrinsäure wirkt fällend auf Leim (CHEVREUL, *A. ch*. [1] **72**, 130).

Chemisches Verhalten.

Pikrinsäure erleidet bei mehrmonatiger Belichtung in alkoh. Lösung kaum eine Veränderung (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L*. [5] **10** I, 228; *B*. **34**, 2040). Chemische Wirkung des Lichtes auf die wäßr. Lösung bei Gegenwart von Brom: ARCHETTI, *C*. **1904** I, 23. — Pikrinsäure läßt sich langsam auf 225° erhitzen, ohne zu verpuffen (WILL, *Ch. I*. **26**, 133). Wird

sie in einem einseitig geschlossenen Rohr über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so beginnt sie, sich zu verflüchtigen, wobei sie einen dicken, gelben, erstickenden Rauch ausstößt; bei stärkerem Erhitzen gerät die Masse ins Kochen und verpufft unter Feuererscheinung und Rußabscheidung (SCHUNCK, *A.* **39**, 8); sie verpufft bei 336° (LEYGUE, CHAMPION, *C. r.* **73**, 1478; *D.* **203**, 304), 300° (ESCALES, Nitrosprengstoffe, S. 341). Eine eigentliche Explosion erfolgt bei sehr rascher Erhitzung, z. B. wenn man 2—3 Kryställchen im Gewicht von einigen Milligramm in ein rotglühendes Gefäß wirft (BERTHELOT, *C. r.* **105**, 1160; *A. ch.* [6] **16**, 21). In der Praxis wird die Explosion durch Detonatoren eingeleitet (auf Grund von SPRENGELS Entdeckung; vgl. *Soc.* **26**, 803; *D.* **212**, 332). Initiierung durch Knallquecksilber, sowie Empfindlichkeit gegen Schlag, Reibung, Erhitzung, Flammenzündung: WILL, *Ch. I.* **26**, 130 ff. Verhalten unter dem Fallhammer: WILL, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* **1**, 212. Auch manche Metallpikrate können als Detonatoren wirken; beim Abbrennen von Pikrinsäure, die sich in Mischung oder Berührung mit alkal. Stoffen befindet, können heftige Explosionen eintreten (DUPRÉ, *Mémorial des poudres et salpêtres* **11** II, *92; THOMSON, DUPRÉ, *Z. Ang.* **13**, 1137). Bei der Explosion der Pikrinsäure entstehen CO (als Hauptprodukt), CO_2, CH_4, H_2, H_2O, N_2, unter Umständen auch Kohle (SARRAU, VIEILLE, *C. r.* **105**, 1224; BICHEL, *Glückauf* **40**, 1043; LEWIN, POPPENBERG, *A. Pth.* **60**, 437; *Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* **5**, 5). Ein kleiner Teil der Pikrinsäure entzieht sich oft der explosiven Zers. (LEW., POPP.) In den Gasen, die bei der nichtexplosiven thermischen Zers. entstehen, befinden sich nach POGGIALE (*Journ. Pharm. et Chim.* [4] **9**, 253) und LEWIN, POPPENBERG Stickoxyde und etwas HCN. Explosionswärme und -Drucke: WILL, *Z. El. Ch.* **12**, 560, 563. Über Pikrinsäure als Detonations-Überträger vgl. LHEURE, *Mémorial des poudres et salpêtres* **12**, 134. Geschmolzene (reine) Pikrinsäure brennt, an der Luft entzündet, ruhig und ohne Explosion auch in größerer Menge ab, wenn die Masse sich ausbreiten kann; im Falle einer lokalen Überhitzung kann jedoch das Ganze explodieren; vgl. BERTHELOT, *C. r.* **105**, 1162; *A. ch.* [6] **16**, 25; KAST, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw.* **6**, 7. — Pikrinsäure liefert beim Kochen mit Ammoniumpersulfat in wäßr. Lösung außer CO_2 und HNO_3 reichlich Cyanwasserstoff (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* **148**, 1111). Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entweichen nitrose Gase und Salpetersäure (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **13**, 490). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure (BLUMENAU, *A.* **67**, 115). — Durch viele Reduktionsmittel wird Pikrinsäure in 4.6-Dinitro-2-amino-phenol (Pikraminsäure) übergeführt; so z. B. durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung (GIRARD, *C. r.* **36**, 421; *A.* **88**, 281), durch wäßr. Natriumhydrosulfid in der Wärme (BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 471), durch hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$ in der Kälte (ALOY, FRÉBAULT, *Bl.* [3] **33**, 496), durch Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniak (ALOY, F., *Bl.* [3] **33**, 496; *C.* **1904** II, 1385), durch Ferrosulfat in Gegenwart von Alkalien (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **13**, 492; PUGH, *A.* **96**, 83; GIRARD, *C. r.* **42**, 60; *J.* **1855**, 535), durch Natriumferropyrophosphat $Na_8Fe_2(P_2O_7)_3$ (PASCAL, *A. ch.* [8] **16**, 395), durch CuCl oder $SnCl_2$ in Gegenwart von Ammoniak (GIRARD, *C. r.* **42**, 60; *J.* **1855**, 535). Pikrinsäure geht auch bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure bei Gegenwart von Vanadylsulfat wesentlich in Pikraminsäure über (HOFER, JAKOB, *B.* **41**, 3198). Läßt sich in wäßr. Ammoniak durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu 4-Nitro-2.6-diamino-phenol reduzieren (GRIESS, *A.* **154**, 202). Die Reduktion durch Jodphosphor und Wasser (LAUTEMANN, *A.* **125**, 1) sowie durch Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* **130**, 244) führt zu 2.4.6-Triaminophenol (HEINTZEL, *J. pr.* [1] **100**, 196, 209; *J.* **1867**, 623). — Chlor wirkt langsam auf heiße wäßr. Pikrinsäure und liefert Trichlornitromethan (Chlorpikrin) und Chloranil; diese Produkte entstehen auch mit siedendem Königswasser (STENHOUSE, *Philos. Magazine* [3] **33**, 54; *A.* **66**, 242), sowie mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STEN., *Soc.* **21**, 144; *A. Spl.* **6**, 212). Pikrinsäure reagiert lebhaft mit Chlorkalk unter Bildung von Chlorpikrin (STEN., *Philos. Magazine* [3] **33**, 53; *A.* **66**, 241; HOFMANN, *A.* **139**, 111 Anm.). Beim Einleiten von Chlor in ein siedendes Gemisch von Pikrinsäure, Wasser und Jod bis zum Auftreten von Chlorpikrin entsteht Chlordinitrophenol [und zwar hauptsächlich 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol, daneben 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (PETERSEN, *B.* **6**, 369; ARMSTRONG, *B.* **6**, 650)], das bei längerer Chlorierung in Chloranil übergeführt wird (STEN., *Soc.* **20**, 433; *A.* **145**, 362). Beim Erhitzen von Pikrinsäure mit Brom auf 170° oder mit Brom und Ferribromid auf 100° entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (MAC KERROW, *B.* **24**, 2945), ebenso bei gelindem Erwärmen mit Brom und Wasser (ARM., *B.* **6**, 650; vgl. auch ALLEN, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **7**, 592; *Fr.* **30**, 645). Beim Kochen mit Brom und Wasser entstehen Bromanil und Brompikrin (STEN., *Philos. Magazine* [4] **8**, 37; *A.* **91**, 307). Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit PCl_5 bildet sich 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol (Pikrylchlorid) (PISANI, *C. r.* **39**, 853; *A.* **92**, 326; CLEMM, *J. pr.* [2] **1**, 150; JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 384). Pikrinsäure gibt mit Titantetrachlorid in Benzol die Verbindung $[(O_2N)_3C_6H_2\cdot O]_4Ti + 2\,TiCl_4$ (S. 278) (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 490). — Pikrinsäure ist beständig gegen heiße konz. Schwefelsäure und siedende Salzsäure (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 196). Spaltet beim Kochen mit Ätzalkalien NH_3, HCN und salpetrige Säure ab (WEDEKIND, HAEUSSERMANN, *B.* **35**, 1133; vgl. auch WÖHLER, *Ann. d.*

Physik **13**, 490; POST, HÜBNER, *B.* **5**, 408). Liefert beim Kochen mit HgO Mercuripikrinsäureanhydrid (s. bei 2.4.6-Trinitro-1-oxy-3-hydroxymercuri-benzol, Syst. No. 2350) (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1110).

Beim Kochen von Silberpikrat mit Methyljodid und Benzol entsteht 2.4.6-Trinitroanisol (HOLLEMAN, *R.* **22**, 270). — Das Natriumsalz reagiert nicht mit α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1606). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid bildet sich Essigsäure-[2.4.6-trinitro-phenyl]-ester (TOMMASI, DAVID, *C. r.* **77**, 207; *A.* **169**, 167; SCHIFF, *B.* **8**, 1204). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoesäure-[2.4.6-trinitrophenyl]-ester (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 77; KYM, *B.* **32**, 1428). Mit Cyankalium reagiert die Pikrinsäure unter Bildung von Isopurpursäure (2.6-Dinitro-5-oxy-4-hydroxylamino-1.3-dicyan-benzol, Syst. No. 1939) (HLASIWETZ, *A.* **110**, 289; BAEYER, *J.* **1859**, 458; BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 4397). Wie KCN wirkt auch $Zn(CN)_2$, nicht aber CuCN, AgCN, $Hg(CN)_2$ (VARET, *C. r.* **112**, 340; *Bl.* [3] **5**, 482; *C.* **1894** II, 841). — Aus Pikrinsäure und Benzolsulfochlorid in Pyridin entsteht Pikrylchlorid (ULLMANN, D. R. P. 199318; *C.* **1908** II, 210). — Pikrinsäure gibt beim Erhitzen mit Anilin bis ca. 225° Induline (BACOVESCU, *C.* **1908** I, 2034). Überführung in Farbstoffe durch Erhitzen mit aromatischen Aminen und ihren Hydrochloriden: BRAUNS, D. R. P. 84293, 84294; *Frdl.* **4**, 449, 451. Pikrinsäure reagiert mit Diazoessigester unter Bildung von 2.4.6-Trinitro-phenoxyessigester (BUCHNER, *B.* **27**, 3250).

Physiologisches Verhalten.

Pikrinsäure schmeckt sehr bitter.

Wirkt auf den tierischen Organismus als Blutgift. Über Vergiftungs-Symptome bei Menschen und Tieren vgl. z. B.: CHÉRON, *J. Th.* **1880**, 470; GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 296; *C.* **1891** II, 126; WALKO, *A. Pth.* **46**, 181; *C.* **1901** II, 597; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 805 ff. (dort auch Literatur-Zusammenstellung); J. GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie [Göttingen 1909], S. 404. Ausführliche Beschreibung eines Falles von Pikrinsäure-Vergiftung: KARPLUS, *Ztschr. f. klinische Medicin* **22**, 210 ff. [1893] (dort auch Zusammenstellung älterer Literatur). Pikrinsäure wird vom menschlichen Organismus sehr rasch resorbiert, aber langsam ausgeschieden; sehr häufig treten Gelbfärbung von Haut und Sclera auf (KARPLUS). Pikrinsäure wird durch den Harn größtenteils als solche, zum Teil an Schwefelsäure gebunden abgesondert; im Harn finden sich alsdann außerdem Pikraminsäure (?), ein Phenol und ein roter Farbstoff (KARPLUS; WALKO). Bakterizide Wirkung: JALAN DE LA CROIX, *A. Pth.* **13**, 240. Die Giftwirkung auf Algen ist sehr ausgesprochen, weniger die auf Pilze (BOKORNY, *Ch. Z.* **20**, 963). Wachstums-Verzögerung bei Lupinus albus durch Pikrinsäure: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76**, 392 [1898]. Verhindert die enzymatische Spaltung des Harnstoffs, der Myronsäure, der Stärke, sowie die diastatische Zuckerbildung im Leberbrei (CHÉRON, *J. Th.* **1880**, 470).

Verwendung.

Früher als Farbstoff viel benutzt für Seide und Wolle, auch Leder, Horn, Knochen, Holz; die gelben Färbungen sind weder wasch- noch lichtecht (vgl. *Frdl.* **1**, 321). Über mit Pikrinsäure ausgeführte Versuche zur Theorie der Färbung vgl. z. B.: WALKER, APPLEYARD, *Chem. N.* **74**, 105; *Soc.* **69**, 1334; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** II, 470; *B.* **39**, 1536; BINZ, SCHROETER, *B.* **37**, 730; VIGNON, *C. r.* **148**, 844; *Bl.* [4] **5**, 492.

Pikrinsäure gelangt als Explosivstoff in Sprengpatronen, z. B. zu Pionierarbeiten, zur Anwendung; sie dient ferner zur Herstellung von Zündschnüren und Detonatoren (Sprengkapseln). Gegossene Pikrinsäure spielte früher eine wichtige Rolle als Granatfüllung, ist für diesen Zweck jedoch fast völlig durch das 2.4.6-Trinitro-toluol ersetzt worden, das Metalle nicht angreift. Zur Anwendung als Explosivstoff vgl. z. B.: ESCALES, Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915], S. 352 ff., BRUNSWIG in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 107; KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 242 ff. Einzelheiten über die sprengtechnische Charakterisierung der Pikrinsäure findet man z. B. bei BRUNSWIG (Explosivstoffe [Leipzig 1909], S. 5, 6, 13, 28, 49, 59, 73, 78, 86, 101) und bei KAST (Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 241).

Pikrinsäure hat ferner analytische und präparative Bedeutung: sie dient zur Charakterisierung und quantitativen Bestimmung organischer Basen, z. B. basischer Farbstoffe, zur Bestimmung des Naphthalins, zur Fällung von Eiweißstoffen, zum Ätzen des Eisens (vgl. G. COHN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 46.

Analytisches.

Nachweis. Man erkennt die (mit Wasserdämpfen kaum flüchtige) Pikrinsäure evtl. an ihrem bitteren Geschmack und an der geringen Löslichkeit ihres Kaliumsalzes. — Eine wäßr. Pikrinsäurelösung, mit je 2 Tropfen Kaliumcyanidlösung und Natronlauge schwach erwärmt, färbt sich durch Bildung von Kaliumisopurpurat blutrot; auf diese Weise kann man 1 mg Pikrinsäure in 5 ccm Wasser erkennen. Verdunstet man einige Tropfen sehr verd. wäßr. Pikrinsäurelösungen auf Uhrgläsern im Wasserbade zur Trockne und setzt zum Rückstande 3 Tropfen Ammoniak und 1 Tropfen Kaliumcyanidlösung, so erhält man beim Wieder-

eindampfen einen in Wasser mit blutroter Farbe löslichen Rückstand, wenn wenigstens $^1/_{20}$ mg Pikrinsäure vorhanden ist (RYMSZA, *Apoth.-Ztg.* **1890** Repert., 49; *P. C. H.* **31**, 306; vgl. CHRISTEL, *Ar.* **221**, 195; *Fr.* **23**, 93). Erhitzt man wäßr. Pikrinsäurelösung mit je 3 Tropfen Natronlauge und Glykoselösung, so tritt infolge Reduktion zu Pikraminsäure eine intensiv blutrote Färbung ein, die man noch erkennt, wenn $^1/_{10}$ mg Pikrinsäure in 7 ccm Wasser gelöst ist (RYMSZA). Auch mit der Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Kalilauge kann diese Reduktion ausgeführt werden (CHRISTEL). Versetzt man die auf Pikrinsäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak und etwas festem hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$, so tritt sofort eine rote Färbung auf, die noch in der Verdünnung 1 : 100000 deutlich wahrnehmbar ist (ALOY, FRÉBOULT, *Bl.* [3] **33**, 496). Alkob. Pikrinsäure gibt in Gegenwart von vielen Aldehyden und Ketonen mit Alkali eine orangegelbe Lösung; die Färbung wird durch Säuren noch intensiver (v. BITTÓ, *A.* **269**, 381). Pikrinsäure ist noch in der Verdünnung 1 : 110000 dadurch zu erkennen, daß sich weiße Wolle beim Einlegen in die (wäßr.) Lösung gelb färbt (RYMSZA); GRÜNHUT (*Fr.* **38**, 780) empfiehlt hierzu einen Seidenfaden. Pikrinsäure läßt sich in minimalen Mengen durch basisches Bleiacetat nachweisen, mit dem es einen hellgelben Niederschlag gibt (CHRISTEL, *Ar.* **221**, 192; *Fr.* **23**, 92). Versetzt man wäßr. Pikrinsäurelösung mit 2 Tropfen ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so entsteht ein gelbgrüner, aus nadel- oder sargdeckelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag; Empfindlichkeit 1 : 80000 (RYMSZA). Versetzt man eine kalte wäßr. Pikrinsäurelösung mit kalter wäßr. Methylenblaulösung, so entsteht sogleich ein violetter flockiger Niederschlag, löslich in Äther, Chloroform, heißem Wasser (SWOBODA, *C.* **1898 II**, 717; *Fr.* **38**, 518). Selbst minimale Mengen Pikrinsäure lassen sich durch Überführung in Nitron-Pikrat (Syst. No. 4013) nachweisen (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4058).

Quantitative Bestimmung. Bestimmung auf colorimetrischem Wege: CHRISTEL, *Ar.* **221**, 198; RAWSON, KNECHT, *Ch. Z.* **12**, 857; *Fr.* **28**, 736. Colorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen: KUTUSOW, *H.* **20**, 186. — Acidimetrische Bestimmung s. S. 268. Pikrinsäure (1 Mol.) scheidet beim Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat in einer Druckflasche quantitativ 1 Atom Jod ab, kann daher jodometrisch bestimmt werden (SCHWARZ, *M.* **19**, 141). Nach FEDER (*C.* **1908 II**, 1087; *Fr.* **48**, 198) und BUSCH, BLUME (*Z. Ang.* **21**, 355) gelingt diese jodometrische Bestimmung schon in der Kälte. — Titrationsmethode, die sich auf die quantitative Reduktion durch Titantrichlorid in saurer Lösung gründet, wobei auf 1 NO_2 6 $TiCl_3$ verbraucht werden: KNECHT, HIBBERT, *B.* **36**, 1554. Bestimmung von Pikrinsäure-Additions-Verbindungen durch Titration mit $TiCl_3$: SINNATT, *P. Ch. S.* No. 301; *Fr.* **48**, 491. — Eine gravimetrische Bestimmung der Pikrinsäure durch Fällen mit Acridin wurde von ANSCHÜTZ (*B.* **17**, 439) vorgeschlagen. Durch Kochen von (0,1 g) Pikrinsäure mit Natronlauge und H_2O_2 wird der Stickstoff in Nitrat übergeführt, das durch „Nitron" gravimetrisch bestimmt werden kann (UTZ, *Fr.* **47**, 140). Gravimetrische Bestimmung durch direkte Fällung mittels Nitrons: BUSCH, BLUME, *Z. Ang.* **21**, 355.

Prüfung auf Reinheit. Beim Lösen in Benzol oder in Äther darf kein Rückstand verbleiben. Fremde Nitroverbindungen lassen sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus heißem Benzol feststellen. Man prüfe ferner auf Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor, Oxalsäure. Der Erstarrungspunkt der Pikrinsäure soll nicht unter 120° liegen. Vgl. BRUNSWIG in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 107; s. auch CASTELHAZ, *Chem. N.* **15**, 140.

Additionelle Verbindungen aus Pikrinsäure und denjenigen nichtbasischen Komponenten, die in diesem Handbuche vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Verbindung $C_{16}H_{19}O_7N_3$ aus Pikrinsäure und Pinen s. bei Pinen, Bd. V, S. 154.

Verbindung von Pikrinsäure mit Benzol (Bd. V, S. 179) $C_6H_6 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Krystallisiert aus einer siedenden gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol beim Erkalten (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 282; *A.* **109**, 247; *J.* **1857**, 458). Hellgelbe Krystalle. Krystallographisches: FRITZSCHE. F: 84,3° (KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 678). Verliert an der Luft sofort Benzol; wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Benzol (FRITZSCHE). — Verbindung mit Mesitylen (Bd. V, S. 408). Gelbe Blättchen (SCHULTZ, WÜRTH, *C.* **1905 I**, 1443). — Verbindung mit 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol (Bd. V, S. 430). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 92—95° (TÖHL, *B.* **21**, 905), 92—96° (SCHULTZ, W.). — Verbindung mit Pentamethylbenzol (Bd. V, S. 443) $C_{11}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 131° (JACOBSEN, *B.* **20**, 898). — Verbindung mit Hexamethylbenzol (Bd. V, S. 450) $C_{12}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe rechtwinklige Tafeln. F: 170° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **10**, 417). Verliert bei 100—110° Hexamethylbenzol; Alkohol entzieht der Verbindung Pikrinsäure (FRIEDEL, CR.).

Verbindung von Pikrinsäure mit Inden (Bd. V, S. 515). Goldgelbe Nadeln. F: 98°; in trocknem Zustand sehr explosiv; zersetzt sich langsam an der Luft, leicht

beim Überleiten von Wasserdampf (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 3277). — Verbindung mit 1-Methyl-inden (Bd. V, S. 520) $C_{10}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1883), 76—78° (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 267). Sehr unbeständig (v. M., R.). — Verbindung mit Acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11) (Bd. V, S. 523). F: ca. 152—153° (PADOA, FABRIS, *R. A. L.* [5] **17** I, 115; *G.* **39** I, 331). — Verbindung mit Anthracenoktahydrid (Bd. V, S. 526) $2C_{14}H_{18}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 80° (Zers.); leicht löslich in Benzol, Aceton, Ligroin; wird durch Wasser in seine Komponenten gespalten (GODCHOT, *Bl.* [3] **31**, 1340; *A. ch.* [8] **12**, 484).

Verbindung von Pikrinsäure mit Naphthalin (Bd. V, S. 531) $C_{10}H_8+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen und Tafeln (aus Essigester), Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 402; BOERIS, *Z. Kr.* **40**, 107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 365). F: 149° (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 286; *A.* **109**, 248; *J.* **1857**, 457), 149,5° (GRAEBE, *A.* **163**, 365; SSAPOSHNIKOW, RDULTOWSKI, Ж. **35**, 1074; *Ph. Ch.* **49**, 690), 151,5° (JORISSEN, RUTTEN, *C.* **1909** I, 1607). Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Zusatz verschiedener Stoffe: KREMANN, *M.* **25**, 1252. D: 1,530 (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1284). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, Ж. **15**, 477; *B.* **16**, 3051. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol; in Wasser etwas löslich, wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt (FRITZSCHE). In alkoh. Lösung völlig dissoziiert (Jo., Ru.). — Verbindung mit α-Chlor-naphthalin (Bd. V, S. 541). Citronengelbe Nadeln. F: 137° (ROUX, *Bl.* [2] **45**, 515; *A. ch.* [6] **12**, 348). — Verbindung mit α-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 547). Citronengelbe Nadeln. F: 134—135°; löslich bei 19° in 18 Tln. Alkohol von 92% (ROUX, *Bl.* [2] **45**, 511; *A. ch.* [6] **12**, 342). — Verbindung mit β-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 548). Gelbe Nadeln. F: 86° (BRUNEL, *B.* **17**, 1179); F: 79°; löst sich bei 20° in 17 Tln. Alkohol von 92% (ROUX, *Bl.* [2] **45**, 514; *A. ch.* [6] **12**, 347). — Verbindung mit α-Jod-naphthalin (Bd. V, S. 550). Goldgelbe Nadeln. F: 127° (ROUX, *Bl.* [2] **45**, 517; *A. ch.* [6] **12**, 350). — Verbindung der Pikrinsäure mit α-Methyl-naphthalin (Bd. V, S. 566). Ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] isoliert worden. R. MEYER, FRICKE (*B.* **47**, 2770) und LESSER (*A.* **402**, 10) geben übereinstimmend an: $C_{11}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. — Verbindung mit eso-Chlor-1-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 566) $C_{11}H_9Cl+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 101—102° (SCHERLER, *B.* **24**, 3931). — Verbindung mit eso-Brom-1-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 567) $C_{11}H_9Br+C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Nadeln. F: 105° (SCHULZE, *B.* **17**, 1528). — Verbindung mit β-Methyl-naphthalin (Bd. V, S. 567) $C_{11}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (CIAMICIAN, *B.* **11**, 272), 115° (SCHULZE, *B.* **17**, 844). — Verbindung mit eso-Chlor-2-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 567) $C_{11}H_9Cl+C_6H_3O_7N_3$. Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (SCHERLER, *B.* **24**, 3931). — Verbindung mit eso-Brom-2-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 568) $C_{11}H_9Br+C_6H_3O_7N_3$. Tiefkanariengelbe Nadeln. F: 113° (SCHULZE, *B.* **17**, 1528). — Verbindung mit α-Äthyl-naphthalin (Bd. V, S. 569). Citronengelbe Nadeln. F: 98° (CARNELUTTI, *B.* **13**, 1672). — Verbindung mit β-Äthyl-naphthalin (Bd. V, S. 569). Gelbe Nadeln. F: 71° (MARCHETTI, *G.* **11**, 440), 69° (BRUNEL, *B.* **17**, 1180). — Verbindung mit 1.4-Dimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 570). Orangegelbe Prismen. F: 141° (SCHULTZ, WÜRTH, *C.* **1905** I, 1443), 139° (GIOVANNOZZI, *G.* **12**, 148), 139—141° (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 21). Ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther (G.). — Verbindung mit 2.6-Dimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 570). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2444). — Verbindung mit einem Dimethylnaphthalin aus Steinkohlenteer (Bd. V, S. 570, No. 10) $C_{12}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene feine Prismen. F: 118—119° (EMMERT, REINGRUBER, *A.* **211**, 368; vgl. auch FREUND, MAI, *B.* **34**, 3719). — Verbindung mit Dimethylnaphthalin aus einem Erdöl (Bd. V, S. 570, No. 11) $C_{12}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 180° (TAMMANN, D. R. P. 95579; *Frdl.* **5**, 41). — Verbindung mit Dimethylnaphthalin aus Borneopetroleum (Bd. V, S. 570, No. 12) $C_{12}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (JONES, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1149). — Verbindung mit Dimethylnaphthalin aus Podophyllotoxin (Bd. V, S. 570, No. 13). Orangerote Krystalle. F: 134° (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 218). — Verbindung mit Dimethylnaphthalin aus Artemisin (Bd. V, S. 570, No. 14). $C_{12}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 119° (FREUND, MAI, *B.* **34**, 3719). — Verbindung mit Guajen (Bd. V, S. 571). Nadeln. F: 123° (unkorr.); sehr wenig löslich in Alkohol (BÖTSCH, *M.* **1**, 619). — Verbindung mit α-Propyl-naphthalin (Bd. V, S. 571). F: 141—142° (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 29; *G.* **38** II, 570). — Verbindung mit β-Propyl-naphthalin (Bd. V, S. 571). F: 90—92° (BA., ME.). — Verbindung mit β-Isopropyl-naphthalin (Bd. V, S. 571). Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 89—90° (ROUX, *Bl.* [2] **41**, 380; *A. ch.* [6] **12**, 319). — Verbindung mit 1.2.6-Trimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 571). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2447). — Verbindung mit Trimethylnaphthalin von Tammann (Bd. V, S. 572) $C_{13}H_{14}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelorangefarbene

Nadeln. F: 119° (TAMMANN, D. R. P. 95579; *Frdl.* **5**, 41). — Verbindung mit α-Butyl-naphthalin (Bd. V, S. 572). F: 104—106° (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 30; *G.* **38** II, 571). — Verbindung mit β-Butyl-naphthalin (Bd. V, S. 572). F: 71—74° (BA., ME.). — Verbindung mit tert.(?)-Butyl-naphthalin (Bd. V, S. 572—573). Gelbe Nadeln. F: 96°; leicht löslich in Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **5**, 239). — Verbindung mit einem Tetramethylnaphthalin (Bd. V, S. 573) $C_{14}H_{16}+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 138° (TAMMANN, D. R. P. 95579; *Frdl.* **5**, 41). — Verbindung mit Phenanthrenhexahydrid (Bd. V, S. 573, No. 15). Krystalle. F: 106° (BRETEAU, *C. r.* **140**, 948). — Verbindung mit α-Isoamyl-naphthalin (Bd. V, S. 574). Citronengelbe Nadeln. F: 85° bis 90° (LEONE, *G.* **12**, 211). — Verbindung mit β-Isoamyl-naphthalin (Bd. V, S. 574). Citronengelbe Nadeln. F: 110° (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 322).

Verbindung von Pikrinsäure mit Acenaphthen (Bd. V, S. 586) $C_{12}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Prismen. F: 161—162°; schwer löslich in Alkohol; sehr beständig (BEHR, VAN DORP, *A.* **172**, 265). — Verbindung mit 5-Brom-acenaphthen (Bd. V, S. 587) $C_{12}H_9Br+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 137°; schwer löslich in kaltem Alkohol (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 85). — Verbindung mit 1-Propenyl-naphthalin (Bd. V, S. 598) $C_{13}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 110° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Verbindung mit 1-Isopropenyl-naphthalin (Bd. V, S. 598) $C_{13}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. F: 91° (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 498; *C.* **1901** II, 625). — Verbindung mit 2-Isopropenyl-naphthalin (Bd. V, S. 598) $C_{13}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 88° (GRIGNARD). — Verbindung mit Phenanthren-tetrahydrid-(2.7.9.10) (Bd. V, S. 612) $C_{14}H_{14}+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. F: 105—106° (IPATJEW, JAKOWLEW, RAKITIN, Ж. **40**, 499; *B.* **41**, 999; J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4251). — Verbindung mit ε-Methyl-β-[naphthyl-(2)]-α- oder β-hexylen (Bd. V, S. 621) $C_{17}H_{20}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 46—47° (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 499; *C.* **1901** II, 625).

Verbindung von Pikrinsäure mit Acenaphthylen (Bd. V, S. 625) $C_{12}H_8+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 201—202°; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (BEHR, VAN DORP, *B.* **6**, 754; *A.* **172**, 277; BLUMENTHAL, *B.* **7**, 1093). — Verbindung mit 1-Brom-acenaphthylen (Bd. V, S. 625) $C_{12}H_7Br+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (BL., *B.* **7**, 1094). — Verbindung mit Fluoren (Bd. V, S. 625) $C_{13}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Rote oder rotbraune Prismen. F: 80—82° (BARBIER, *A. ch.* [5] **7**, 487), 79—80° (FITTIG, SCHMITZ, *A.* **193**, 136). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (BA.). — Verbindung mit „γ-Methylendiphenylen" (Bd. V, S. 629) $C_{13}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Blutrote Nadeln. F: 79—81° (CARNELLEY, *Soc.* **37**, 709). — Verbindung mit Phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 642) $C_{14}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 135—137° (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4249). — Verbindung mit 2.2'-Dimethyl-stilben (Bd. V, S. 647) $C_{16}H_{16}+2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 102—103° (WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 504). — Verbindung mit 3.3'-Dimethyl-stilben (Bd. V, S. 647) $C_{16}H_{16}+C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle. F: 96,5—97,5°; sehr leicht löslich (WI., WR.). — Verbindung mit 9.10-Dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 649) $C_{16}H_{16}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 172—174° (Zers.); wird durch Wasser und Alkohol zersetzt; ziemlich löslich in CS_2 und Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 306). — Verbindung mit 2.6.9.10-Tetramethyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 653) $C_{18}H_{20}+C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln. F: 165° (AN., *A.* **235**, 317). — Verbindung mit 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-stilben (Bd. V, S. 653) und Benzol $C_{20}H_{24}+2C_6H_3O_7N_3+C_6H_6$. Granatähnliche Krystalle (aus Benzol). F: 123° (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 52).

Verbindung von Pikrinsäure mit Tolan (Bd. V, S. 656) $C_{14}H_{10}+2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe tafelförmige Krystalle. F: 111°; explodiert bei höherer Temperatur (BRUNI, TORNANI, *R. A. L.* [5] **14** I, 156; *G.* **35** II, 307). — Verbindungen mit Anthracen (Bd. V, S. 657). $C_{14}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$ (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **73**, 288; *A.* **109**. 249; vgl. ANDERSON, *Soc.* **15**, 48; *A.* **122**, 300). Rubinrote, charakteristische, sehr glänzende Nadeln (BERTHELOT, *Bl.* [2] **7**, 34; *A. ch.* [4] **12**, 183). Monoklin prismatisch (KOKSCHAROW, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 439). F: 138° (GRAEBE, *A.* **163**, 365), 139° (BEHREND, *Ph. Ch.* **15**, 186). Wird durch Übergießen mit viel Alkohol in seine Bestandteile zerlegt (FRI.; BER.), ebenso durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (KREMANN, *M.* **26**, 146). — $C_{14}H_{10}+2C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Krystalle, die durch Wasser sofort zersetzt werden (SISLEY, *Bl.* [4] **3**, 921). — Verbindung mit 9-Chlor-anthracen (Bd. V, S. 663). Scharlachrote Nadeln (PERKIN, *Chem. N.* **34**, 145; *Bl.* [2] **27**, 465). — Verbindung mit 9-Brom-anthracen (Bd. V, S. 665). Orangerote Krystalle (PERKIN, *Chem. N.* **34**, 145; *Bl.* [2] **27**, 464). — Verbindung mit Phenanthren (Bd. V, S. 667) $C_{14}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 143° (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 363; HAYDUCK, *A.* **167**, 180), 145° (korr.) (GRAEBE, *A.* **167**, 137). Löslich in 36—38 Tln. 95%igem Alkohol bei 15°, viel weniger löslich in pikrinsäurehaltigem Alkohol (GR.); leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol (FI., O.). — Verbindung mit 9-Brom-phenanthren (Bd. V, S. 671) $C_{14}H_9Br+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 118°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig, ziemlich in Alkohol und Äther (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4566). — Verbindung mit 9-Nitro-phenanthren (Bd. V, S. 672) $C_{14}H_9O_2N+C_6H_3O_7N_3$.

Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 98—99° (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* **36**, 2512). — Verbindung mit 9-Methylen-fluoren (Bd. V, S. 673). Hellrote Nadeln. F: 184° (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 201). — Verbindung mit 2-Methyl-anthracen (Bd. V, S. 674). Dunkelrote Nadeln (WEILER, *B.* **7**, 1186). Wird schon durch Luftfeuchtigkeit gespalten und zeigt daher keinen konstanten Schmelzpunkt (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 558). — Verbindung mit 1-Methyl-phenanthren (Bd. V, S. 675) $C_{15}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.) (PSCHORR, *B.* **39**, 3111). — Verbindung mit 3-Methyl-phenanthren (Bd. V, S. 675) $C_{15}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln. F: 141° (korr.) (PSCHORR, *B.* **39**, 3113). — Verbindung mit Idryl-dihydrid (Bd V, S. 675). Gelbe oder rote Nadeln (aus Alkohol). F: 186°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (GOLDSCHMIEDT, *M.* **1**, 225). — Verbindung mit Methanthren (Bd. V, S. 675) $C_{15}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystallnadeln; wird durch Alkohol zersetzt; F: 117° (OUDEMANS, *J. pr.* [2] **9**, 419). — Verbindung mit trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 676) $C_{16}H_{14}+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln (aus Essigester). F: 152—153° (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 305). — Verbindung mit 2-Vinyl-stilben (Bd. V, S. 677) $C_{16}H_{14}+2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—100° (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1765). — Verbindung mit 9-Äthyl-anthracen (Bd. V, S. 678). Krystalle. F: 120° (LIEBERMANN, *A.* **212**, 109). — Verbindung mit „α-Äthylphenanthren" (Bd. V, S. 680) $C_{16}H_{14}+C_6H_3O_7N_3$. Hellorangefarbene Spieße. F: 138—140° (korr.) (PSCHORR, *B.* **39**, 3127). — Verbindung mit 9-Äthyl-phenanthren (Bd. V, S. 680) $C_{16}H_{14}+C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Methylalkohol). F: 124°; löslich in 10 Tln. heißem Methylalkohol (P., *B.* **39**, 3128). — Verbindung mit 9-Isobutyl-anthracen (Bd. V, S. 682). Braunrote Nadeln (LIE., *A.* **212**, 107). — Verbindung mit Reten (Bd. V, S. 683) $C_{18}H_{18}+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. Erstarrungspunkt 125° (FRITZSCHE, *J.* **1858**, 440); F: 123—124° (EKSTRAND, *A.* **185**, 80), 127° (VESTERBERG, *B.* **38**, 4201). Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt (E.). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6, das an der Luft bald wieder entweicht (F.). — Verbindung mit 9-Isoamyl-anthracen (Bd. V, S. 685). Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (LIEBERMANN, *A.* **212**, 106). — Verbindung mit 10-Chlor-9-isoamyl-anthracen (Bd. V, S. 685). Rote Nadeln. F: 108° (LIE., *A.* **212**, 112). — Verbindung mit 10-Brom-9-isoamyl-anthracen (Bd. V, S. 685). Orangefarbene Nadeln. F: 110° (LIE., *A.* **212**, 112). — Verbindung mit 1.2.4.5.6.8- oder 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-anthracen (Bd. V, S. 685) $C_{20}H_{22}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune Nadeln. F: 203° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **11**, 273).

Verbindung von Pikrinsäure mit Fluoranthen (Bd. V, S. 685) $C_{15}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 182—183°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem; läßt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren (FITTIG, GEBHARD, *A.* **193**, 146). — Verbindung mit „m-Dimethylanthracylen" (Bd. V, S. 688) $C_{16}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Krystallmasse. F: 135° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 16). — Verbindung mit „p-Dimethyl-anthracylen" (Bd. V, S. 689) $C_{16}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 129° (E., *J. pr.* [2] **41**, 28). — Verbindung mit Pseudophenanthren (Bd. V, S. 689). Hellrote Nadeln. F: 147° (ZEIDLER, *A.* **191**, 295). — Verbindung mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (Bd. V, S. 689) aus Carminsäure. Undeutlich ausgebildete, orangefarbene Krystalle (LIEBERMANN, VAN DORP, *A.* **163**, 112). — Verbindung mit α-Benzyl-naphthalin (Bd. V, S. 689). Gelbe Nadeln. F: 100° (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 504), 100—101° (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 330), oberhalb 100° (Zers.) (MIQUEL, *Bl.* [2] **26**, 6). Löslich in 19 Tln. 92%igem Alkohol bei 15° (R.). Wird durch Wasser oder viel Alkohol in seine Bestandteile zerlegt (E.). — Verbindung mit β-Benzyl-naphthalin (Bd. V, S. 690). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93°; löst sich bei 15° in 23 Tln. 92%igem Alkohol (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 331). — Verbindung mit „Trimethylanthracylen" (Bd. V, S. 690) $C_{17}H_{14}+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote, schwer lösliche Nadeln. F: 134° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 125). — Verbindung mit 9-Benzyl-anthracenhexahydrid (Bd. V, S. 692) $C_{21}H_{22}+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 120°; leicht löslich in Benzol, Aceton, Ligroin; wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 125; *A. ch.* [8] **12**, 515).

Verbindung von Pikrinsäure mit Diphenylbutadiin (Bd. V, S. 693). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (VOM RATH, *A.* **154**, 160; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 255). F: 108° (GLASER, *A.* **154**, 160). — Verbindung mit Pyren (Bd. V, S. 693) $C_{16}H_{10}+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 222° (HINTZ, *B.* **10**, 2143). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in CS_2 und Äther, sehr leicht in Benzol. Kann ohne Zersetzung mit wäßr. Alkohol gekocht werden (GRAEBE, *A.* **158**, 290). — Verbindung mit Chlorpyren (Bd. V, S. 694) $C_{16}H_9Cl+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 177—178°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol; beim Erkalten krystallisiert aber freies Chlorpyren aus (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 239). — Verbindung mit Isochrysofluoren (Bd. V, S. 695) $C_{17}H_{12}+C_6H_3O_7N_3$. Gelblichrot. F: 122,5°; beständig gegen Alkohol (GRAEBE, *B.* **27**, 953). — Verbindung mit Chrysofluoren (Bd. V, S. 695) $C_{17}H_{12}+2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystalle. F: 127,5°; wird durch Alkohol zersetzt (GRAEBE, *A.* **335**, 136).

Verbindung von Pikrinsäure mit Naphthanthracen (Bd. V, S. 718) $C_{18}H_{12} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 133°; löslich in Benzol; wird durch Alkohol zersetzt (ELBS, B. 19, 2211). — Verbindung mit Chrysen (Bd. V, S. 718) $C_{18}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$ (GALLETLY, Chem. N. 10, 244; J. 1864, 532; E. SCHMIDT, J. pr. [2] 9, 274). Rote Nadeln. Wird durch Alkohol in seine Komponenten gespalten, ist aber bei Gegenwart von alkoh. Pikrinsäure beständig (LIEBERMANN, A. 158, 305). — Verbindung mit Triphenylen (Bd. V, S. 720). Gelbe Nadeln (SCHMIDT, SCHULTZ, A. 203, 135; MANNICH, B. 40, 161).

Verbindung von Pikrinsäure mit Benzalfluoren (Bd. V, S. 725) $C_{20}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°; wird durch Alkalien und Wasser zersetzt (THIELE, HENLE, A. 347, 297). — Verbindung mit α.α-Dinaphthyl (Bd. V, S. 725) $C_{20}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nädelchen (aus Benzol). F: 145°; zersetzt sich an der Luft (WALDER, B. 15, 2171). — Verbindung mit α.β-Dinaphthyl (Bd. V, S. 726) $C_{20}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 155—156° (WEGSCHEIDER, B. 23, 3199). — Verbindung mit β.β-Dinaphthyl (Bd. V, S. 727) $C_{20}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 184° bis 185° (FERKO, B. 20, 662), 183° (HOMER, Soc. 91, 1110). — Verbindung mit Di-α-naphthyl-methan (Bd. V, S. 728) $C_{21}H_{16} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Prismen. F: 142—143° (GRABOWSKI, B. 7, 1607). — Verbindung mit Dihydro-cinnamylidenfluoren (Bd. V, S. 730) $C_{22}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 128—129° (THIELE, HENLE, A. 347, 311).

Verbindung von Pikrinsäure mit 9-Cinnamal-fluoren (Bd. V, S. 732) $C_{22}H_{16} + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Chloroform). F: 178—179°; wird durch Eisessig, Aceton und Wasser zersetzt (THIELE, HENLE, A. 347, 304). — Verbindung mit Di-α-naphthostilben (Bd. V, S. 732) $C_{22}H_{16} + 3C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln. F: 210° (ELBS, J. pr. [2] 47, 57).

Verbindung von Pikrinsäure mit Dinaphthanthracen (Bd. V, S. 735). Braune Nadeln (aus Benzol). F: 223—224° (HOMER, Soc. 97, 1151).

Verbindung mit Dinaphthylanthrylen (Bd. V, S. 742) $C_{22}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Chloroform) (GRABOWSKI, B. 11, 302). — Verbindung mit 9-Benzhydryl-fluoren (Bd. V, S. 745) $C_{26}H_{20} + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 198° (KAUFMANN, B. 29, 76).

Verbindung mit Di-α-naphthyl-butadiin (Bd. V, S. 747) $C_{24}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 180° (LEROY, Bl. [3] 7, 645).

Verbindung mit Dibiphenylenäthen (Bd. V, S. 752) $C_{26}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol) (DE LA HARPE, VAN DORP, B. 8, 1049). F: 177° (GRAEBE, MANTZ, A. 290, 241).

Verbindung mit Dekacyclen (Bd. V, S. 764) $C_{36}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelviolette Krystalle. Wird durch Äther zerlegt (DZIEWOŃSKI, B. 36, 965; REHLÄNDER, B. 36, 1587).

Verbindung von Pikrinsäure mit Phenol (Bd. VI, S. 110) $C_6H_6O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Erstarrungspunkt: 83,1° (PHILIP, Soc. 83, 833); F: 85° (KREMANN, M. 25, 1244); Erniedrigung des Schmelzpunkts durch verschiedene Zusätze: KR., M. 25, 1244. Dissoziation in geschmolzenem Zustand: KR., M. 25, 1262. Schmelz- und spezifische Wärme: KR., M. 25, 1260; KR., v. HOFMANN, M. 27, 118. — Verbindung mit o-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) $C_6H_5OCl + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 81—82° (v. GOEDIKE, B. 26, 3046).

Salze der Pikrinsäure (Pikrate).

a) Pikrate anorganischer Basen

geordnet auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33).

Eine Zusammenstellung der Zeitschriften-Literatur über Metallpikrate geben SILBERRAD, PHILLIPS, Soc. 93, 474.

Konstitution der pikrinsauren Salze: HANTZSCH, B. 40, 330, 350.

Verfahren zur gefahrlosen Fabrikation von Pikraten durch Absättigung der Pikrinsäure in öliger Lösung: GIRARD, D. R. P. 122151; C. 1901 II, 328.

Zersetzungstemperatur einiger Pikrate: LEYGUE, CHAMPION, C. r. 73, 1478; D. 203, 303. Viele Pikrate lassen sich durch Flammenzündung oder Reibung leichter zur Explosion bringen als die freie Säure; sie vermögen die Explosion der freien Säure zu initiieren; vgl. DUPRÉ, *Mémorial des poudres et salpêtres* 11 II, *94; THOMSON, DUPRÉ, Z. Ang. 13, 1137. Einige Pikrate (z. B. Ammonium- und Kaliumpikrat) wurden verschiedentlich als Grundlage von Sprengstoffen versucht (DESIGNOLLE, *Bull. soc. encour. industrie nationale* [2] 15, 714; D. 192, 68; BRUGÈRE, C. r. 69, 716; D. 194, 499; ABEL, Chem. N. 24, 127; NOBEL, engl. Pat. 226 [1879]. Angaben über sprengtechnische Eigenschaften einiger Pikrate findet man z. B. bei WILL (*Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 1, 211 ff.) und bei ESCALES (Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915], S. 359 ff.). Manche Pikrate finden zur Herstellung von Buntfeuer Verwendung (DESIGNOLLE; CASTHELLAZ, *Moniteur scientifique* [2] 6, 307; J. 1869, 1064; BRUGÈRE, C. r. 69, 719; D. 194, 502; KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig

1921], S. 465). Verwendung einiger Metallpikrate für farbige Signallichter: JACOBSEN, *Jacobsens chem.-techn. Repert.* **1874** II, 197.

$NH_4C_6H_2O_7N_3$ (Ammoniumpikrat) (MARCHAND, *J. pr.* [1] **28**, 369; DUMAS, *A. ch.* [3] **2**, 230; *J. pr.* [1] **24**, 217; *A.* **39**, 352; SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 477). Hellgelbe Blätter, Säulen oder Nadeln. Rhombisch bipyramidal (LAURENT, *Gm.* **2**, 685; *Grh.* **3**, 41; v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Cl.]* **31**, 112; HANDL, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Cl.]* **32**, 256; JERUSALEM, POPE, *C.* **1906** II, 2010; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **49**, 129; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 118). Läßt sich unter verschiedenen Bedingungen auch in einer roten Form gewinnen; vgl. hierzu: CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 29; *A.* **69**, 240; v. LANG; HANTZSCH, *B.* **40**, 351; SI., PH.; ANSELMINO, *B.* **41**, 2996. Ammoniumpikrat schmilzt bei gelinder Wärme und gibt NH_3 ab, wobei die freie Säure sublimiert (MA., *J. pr.* [1] **28**, 370). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 202; LAU., *A. ch.* [3] **3**, 222; *A.* **43**, 219). D: 1,719 (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1278). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 690,9 Cal., bei konstantem Volum: 693,2 Cal. (SARRAU, VIEILLE, *C. r.* **93**, 270). Das trockne Salz absorbiert bei 0° 1 NH_3, aber nichts bei 26° (REYCHLER, *B.* 17, 2265; vgl. KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Ammoniumpikrat wirkt auf niedrige Organismen stärker giftig als Pikrinsäure (BOKORNY, *Ch. Z.* **20**, 963). — $NH_3O + C_6H_3O_7N_3$ (Pikrat des Hydroxylamins). Kugelige Aggregate (aus Wasser oder Alkohol); Nadeln (aus Äther oder Benzol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* **6**, 233). — $N_2H_4 + C_6H_3O_7N_3$ (Pikrat des Hydrazins). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 690). Läßt sich durch Erhitzen ohne Explosion verflüchtigen (v. RO.; SI., PH.). — Lithiumpikrate. $LiC_6H_2O_7N_3$. Dünne Prismen. D^{20}: 1,724—1,740 (BEAMER, CLARKE, *B.* **12**, 1068). Explodiert bei 318—323° (SI., PH.). — $LiC_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Dunkelorangegelbe Krystalle (SI., PH.). — $LiC_6H_2O_7N_3 + 4H_2O$. Gelbe, leicht verwitternde Nadeln (SI., PH.). — Natriumpikrat. Angaben über Löslichkeit in Wasser und Alkohol: LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 202; *A. ch.* [2] **35**, 83; HAGER, *Fr.* **21**, 408; REICHARD, *Ch. Z.* **25**, 1153; *Fr.* **40**, 378. Wird durch Soda aus der wäßr. Lösung gefällt (LEA, *J.* **1861**, 635; REI., *Fr.* **40**, 379; **43**, 269). — $NaC_6H_2O_7N_3$ (MA., *J. pr.* [1] **23**, 369; RIECKHER, *Ar.* **94**, 158). Kleine Nadeln; hellgelbes Pulver. Explodiert bei 310—315° (SI., PH.). — $NaC_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nädelchen; gebt bei 150° in das wasserfreie Salz über (SI., PH.). — $KC_6H_2O_7N_3$ (Kaliumpikrat) (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 201; *A. ch.* [2] **35**, 81; DUMAS; SCHUNCK, *A.* **39**, **10**; RIE.; MARCHAND, *J. pr.* [1] **28**, 368; **44**, 91). Ältere Angaben: WELTER, *A. ch.* [1] **29**, 303; CHEVREUL, *A. ch.* [1] **72**, 124. Gelbe glänzende Nadeln oder Prismen (aus Aceton, Wasser oder Alkohol). Zeigen lebhaftes Farbenspiel. Rhombisch bipyramidal (MILLER, *Philos. Magazine* [3] **6**, 106; *Ann. d. Physik* **36**, 478; LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 225; SCHABUS, *J.* **1850**, 392; v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Cl.]* **31**, 111; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **49**, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 117). D^{20}: 1,852; löst sich bei 6° in 340,46 Tln., bei 15° in 228,17 Tln. Wasser (POST, MEHRTENS, *B.* **6**, 1552); bei 0° in 440,8 Tln., bei 20° in 273,3 Tln. Wasser (FRISCH, *J. pr.* [1] **100**, 229; *J.* **1867**, 622); bei 15° in 260 Tln., bei 100° in 14 Tln. Wasser (DESIGNOLLE, *D.* **192**, 71); 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,59—0,60 Tle. (MA., *J. pr.* [1] **44**, 92), bei Siedehitze 7 Tle. (CHEVR.). Versuche über die Benutzung der Schwerlöslichkeit des Kaliumpikrats zum qualitativen Nachweis des Kaliums: LIEBIG; LEA, *Chem. N.* **3**, 180; *J.* **1861**, 840; REI., *Fr.* **40**, 377. Löslich in 1138 Tln. 90%igem Alkohol bei 0° in 735,6 Tln. bei 20° (FR.); erheblich löslich in 96%igem Alkohol, unlöslich in Äther (REI.); löslich in 2500 Tln. kaltem Alkohol von 98—99% (HAGER). Löslichkeit in flüssigem H_2S: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 619,7 Cal., bei konstantem Volum: 621,8 Cal. (SARRAU, VIEILLE, *C. r.* **93**, 270). Explodiert bei 310° (DES.), 311—316° (SI., PH.). Bei der Explosion entstehen CO (als Hauptprodukt), CO_2, HCN, CH_4, N_2, H_2, K_2CO_3, KCN und wenig Kohle (SA., VI., *C. r.* **93**, 61; *Mémorial des poudres et salpêtres* **2**, 151, 162). — $RbC_6H_2O_7N_3$ (Rubidiumpikrat). Goldgelbe luftbeständige Flitterchen. Durch Schlag detonierend, bei 289° explodierend (RYCHNOVSKY, *C.* **1903** I, 810); explodiert bei 300—315° (SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 476). — $CsC_6H_2O_7N_3$ (Caesiumpikrat). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei 272—277° (SI., PH.). — Kupferpikrate. $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2$. Grünlichgelb, hygroskopisch. Explodiert bei 282—287° (SI., PH.). Lösungswärme: TSCHELTZOW, *C. r.* **101**, 382; *A. ch.* [6] **6**, 246. — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4H_2O$. Grünlichgelbes Pulver (SI., PH.). — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser (MA., *J. pr.* [1] **32**, 35). — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle. Lösungswärme: TSCH. — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 10H_2O$ (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 105; *J.* **1865**, 525). — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 11H_2O$. Grüne Prismen (SI., PH.). — $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4NH_3$. Hellgrüne Schüppchen (LEA, *Chem. N.* **3**, 208; *J.* **1861**, 636). — Silberpikrate. Bezeichnung als Pikratol: *C.* **1905** I, 1425. — $AgC_6H_2O_7N_3$ (DUMAS, *A. ch.* [3] **2**, 230; *J. pr.* [1] **24**, 217; *A.* **39**, 353). Gelbe Nadeln (SI., PH.), dunkelrote Nadeln (RIE.). Explodiert bei 336—341° (SI., PH.). — $AgC_6H_2O_7N_3$ + aq. Enthält $^1/_2$ H_2O (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 226; MARCHAND, *J. pr.* [1] **32**, 42), 1 H_2O (POST, MEHRTENS, *B.* **6**, 1553). D^{20}: 2,816; löst sich bei 6° in 170,09 Tln. Wasser. bei 15° in 113,09 Tln. (PO., ME.). — $AgC_6H_2O_7N_3$

$+2NH_3$. Gelbe Nadeln (aus heißem NH_3-haltigem Wasser). Relativ beständig (LEA, *Chem. N.* **3**, 208; *J.* **1881**, 636). Schwer löslich in Wasser (REYCHLER, *B.* **17**, 2264).

Magnesiumpikrate. $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2$. Explodiert bei 367—372° (SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 479). Löst sich bei 22° in 10 Tln. Wasser; Lösungswärme: TSCHELTZOW, *C. r.* **101**, 382; *A. ch.* [6] **8**, 241. — $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2+2H_2O$ (SI., PH.). — $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2+5$ (?) H_2O. Kaum löslich in Alkohol; detoniert in der Hitze sehr heftig (MARCHAND, *J. pr.* [1] **23**, 375). — $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2+6H_2O$ (SI., PH.). — $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2+8H_2O$. Krystalle. Lösungswärme: TSCH. — $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2+9H_2O$. Gelbe Nadeln (SI., PH.). — $Na_3Mg(C_6H_2O_7N_3)_5+9H_2O$ (Natriummagnesiumpikrat). Gelbe Aggregate (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 108; *J.* **1865**, 525). — Calciumpikrate. $Ca(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbes Pulver. Explodiert bei 323—326° (SI., PH.). Löst sich in 2 Tln. Wasser bei 20°; Lösungswärme: TSCH. — $Ca(C_6H_2O_7N_3)_2+5H_2O$ (MARCHAND, *J. pr.* [1] **28**, 374; SI., PH.). — $Ca(C_6H_2O_7N_3)_2+6$ (?) H_2O. Lösungswärme: TSCH. — $Ca(C_6H_2O_7N_3)_2+10H_2O$. Gelbe Tafeln (SI., PH.). — Strontiumpikrate. $Sr(C_6H_2O_7N_3)_2$ (TSCH.; SI., PH.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 70 Tln. Wasser; Lösungswärme: TSCH. — $Sr(C_6H_2O_7N_3)_2+H_2O$. Gelbes Pulver. Explodiert bei 340—345° (SI., PH.). — $Sr(C_6H_2O_7N_3)_2+5H_2O$. Gelbe Nadeln (SI., PH.). Krystallisiert triklin oder monoklin (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **110**, 114; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 60). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in siedendem absol. Alkohol (MA., *J. pr.* [1] **23**, 373). — $Sr(C_6H_2O_7N_3)_2+6H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser und mäßig starkem Weingeist (RIECKHER, *Ar.* **94**, 153). Lösungswärme: TSCH. — Bariumpikrate. $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2$ (CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 26; *A.* **69**, 240). Gelb, hygroskopisch; explodiert bei 333—337° (SI., PH.). Löst sich bei 17° in 85 Tln. Wasser; Lösungswärme: TSCH. — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2+3H_2O$ (COOK, *Am. Soc.* **28**, 613). — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2+4H_2O$. D^{20}: 2,518; löst sich bei 6° in 177 Tln., bei 15° in 119 Tln. Wasser (POST, MEHRTENS). — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2+5H_2O$. Gelbe Prismen oder Nadeln (MA., *J. pr.* [1] **23**, 370; RIECKHER; COOK; SI., PH.). Harte dunkelgelbe Säulen oder Blätter; leicht löslich in Wasser (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 203). — $Ba(C_6H_2O_7N_3)_2+6H_2O$ (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 225). Prismen. Lösungswärme: TSCH. — Zinkpikrate. $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2$. Bräunlichgelb. Explodiert bei 350—355° (SI., PH., *Soc.* **93**, 482). Löst sich in 8 Tln. kaltem Wasser; Lösungswärme: TSCH. — $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2+2H_2O$ (SI., PH.). — $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2+6H_2O$ (SI., PH.). — $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2+8H_2O$. Gelbe durchsichtige Krystalle. Hält im Vakuum $5H_2O$ fest (MA., *J. pr.* [1] **32**, 39). — $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2+9H_2O$. Gelbe Prismen (SI., PH.). — $Zn(C_6H_2O_7N_3)_2+3NH_3$ (?). Goldgelbe Nadeln und Schuppen. Zersetzlich (LEA, *Chem. N.* **3**, 209; *J.* **1881**, 636). — $Na_6Zn(C_6H_2O_7N_3)_8+12H_2O$ (Natriumzinkpikrat) (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 110). — Cadmiumpikrate. $Cd(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbes Pulver. Explodiert bei 336—341° (SI., PH.). — $Cd(C_6H_2O_7N_3)_2+5H_2O$ (SI., PH.). — $Cd(C_6H_2O_7N_3)_2+7H_2O$. Hellgelbe Tafeln (MÜ.; SI., PH.). — $Cd(C_6H_2O_7N_3)_2+3NH_3$ (?). Kanariengelbe zersetzliche Masse (LEA, *Chem. N.* **3**, 209; *J.* **1881**, 636). — $Na_6Cd(C_6H_2O_7N_3)_8+12H_2O$ (Natriumcadmiumpikrat) (MÜ.). — Mercuripikrate. $Hg(C_6H_2O_7N_3)_2+4H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1110). Bildungswärme: VARET, *C. r.* **119**, 560; *C.* **1894 II**, 840; *A. ch.* [7] **8**, 131. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Pikrinsäure und Hydroxymercuripikrinsäure-anhydrid (s. bei 2.4.6-Trinitro-1-oxy-3-hydroxymercuri-benzol, Syst. No. 2350) (HANTZSCH, AU.). — $HO\cdot Hg\cdot C_6H_2O_7N_3$. Hellgelbes Pulver (SI., PH.). — $HO\cdot Hg\cdot C_6H_2O_7N_3+3H_2O$. Orangefarbene Nadeln (SI., PH.).

Aluminiumpikrate. $Al(C_6H_2O_7N_3)_3+4H_2O$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu explodieren (SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 483). — $Al(C_6H_2O_7N_3)_3+16H_2O$. Hellgelbe Nadeln (SI., PH.). — $HO\cdot Al(C_6H_2O_7N_3)_2+7^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 111). — $TlC_6H_2O_7N_3$ (Thallopikrat) (KUHLMANN, *Bl.* [2] **1**, 333; *J.* **1864**, 254). Entzündet sich durch Schlag (BÖTTGER, *J.* **1888**, 860), explodiert bei 273—275° (SI., PH.), etwas über 300° (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 363). Tritt in zwei enantiotropen Formen auf (L., DES CL.); Umwandlungspunkt: 46°, unterhalb ist die rote, oberhalb die gelbe Form stabil (RABE, *Ph. Ch.* **38**, 175). Rote Form: Monoklin sphenoidisch (STEVANOVIĆ, *Z. Kr.* **37**, 257; L., DES CL.); D^{17}: 3,164; 1000 g Wasser lösen bei 0° 3,12, bei 47° 26,39 Millimol; 1000 g Methylalkohol lösen bei 0° 9,03, bei 47° 29,26 Millimol (RABE). Gelbe Form: Triklin (STEV.). D^{17}: 2,993; 1000 g Wasser lösen bei 45° 24,07, bei 70° 56,25 Millimol; 1000 g Methylalkohol lösen bei 45° 27,66, bei 65° 42,59 Millimol (RABE). — $HO\cdot Sc(C_6H_2O_7N_3)_2+14H_2O$ (Scandiumpikrat). Nadelförmige hochgelbe Krystalle. Verliert bei 100° 9 H_2O; 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,95 Tle., bei 9° 0,37 Tle. (CROOKES, *C.* **1908 II**, 385; **1909 I**, 1145; *Z. a. Ch.* **61**, 369). — Ceropikrate. $Ce(C_6H_2O_7N_3)_3$. Braunes Pulver. Explodiert bei 306—316° (SI., PH.). — $Ce(C_6H_2O_7N_3)_3+3H_2O$. Braunes hygroskopisches Pulver (SI., PH.). — $Ce(C_6H_2O_7N_3)_3+11H_2O$. Gelbe flache Prismen (SI., PH.). — $Sm(C_6H_2O_7N_3)_3+6H_2O$ (Samariumpikrat). Gelbe Nadeln. D: 1,954 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1885**, No. 1, S. 20; *J.* **1885**, 491). — $Yb(C_6H_2O_7N_3)_3+8H_2O$ (Ytterbiumpikrat). Lange Säulen. Verliert $4H_2O$ über Schwefelsäure, den Rest bei 100°; leicht löslich; schmilzt bei etwa 80° im Krystallwasser; D: 1,95 (A. CLEVE, *Z. a. Ch.* **32**, 161).

$Ti(C_6H_2O_7N_3)_4$ (Titanpikrat, Orthotitansäuretetrapikrylester). Schwärzliche Masse. Nicht rein erhalten (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 491). — $Ti(C_6H_2O_7N_3)_4 + 2TiCl_4$ (LÉVY). Ziegelrote Krystallwarzen. Löslich in Alkohol und Äther, verändert sich an der Luft; Wasser, Alkalien sowie konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen in Pikrinsäure und Titansäure (LÉVY). — $Zr(C_6H_2O_7N_3)_4$ (Zirkoninmpikrat). Gelbe Nadeln. Explodiert bei 317—322° (SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 484). — Bleipikrate. Explodieren zum Teil äußerst heftig durch Hitze und Schlag; vgl. auch DUPRÉ, *Mémorial des poudres et salpêtres* **11** II, *94. — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbes Pulver. Explodiert bei 270—275° (SI., PH.). Löst sich in 92 Tln. kaltem Wasser. Lösungswärme: TSCHELTZOW, *C. r.* **101**, 382; *A. ch.* [6] **8**, 248). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + H_2O$ (KOPP, *A. ch.* [3] **13**, 235; SI., PH.). Braune Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (KOPP). D^{20}: 2,831; löst sich in 170,35 Tln. Wasser bei 6° und 113,17 Tln. bei 15° (POST, MEHRTENS, *B.* **8**, 1552 ff.). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 2H_2O$. Lösungswärme: TSCH. — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (SI., PH.). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$. Zarte gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (RIECKHER, *Ar.* **94**, 155). — $HO \cdot Pb \cdot C_6H_2O_7N_3$. Glänzende talkartige Schuppen (MARCHAND, *J. pr.* [1] **32**, 42; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 226; *J. pr.* [1] **25**, 429). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Dunkle Krystallblättchen (RIECKHER). — $2Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 3PbO + 8H_2O$. Hellgelbe mikroskopische Krystalle (MA.). Explodiert äußerst heftig bei 180°. — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 2PbO[+1H_2O\ ?]$ (MA., *J. pr.* [1] **32**, 44; RIECKHER). Gelbrotes Krystallpulver; fast unlöslich in siedendem Wasser (MA.). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$. Sehr glänzende Schüppchen (MA.). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 3PbO + 2^1/_2H_2O$. Gelbrotes Pulver (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **38**, 448). — $2Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbO$. Hellgelbe, stark glänzende Blätter (SCHUNCK, *A.* **39**, 13; RIECKHER). — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4PbO$. Dunkelgelbe, mikroskopische, rechtwinklige Tafeln (LAU.). Verbrennt in der Hitze unter Sprühen (MA.).

Chrompikrate: SILBERRAD, PHILLIPS, *Soc.* **93**, 486. $Cr(C_6H_2O_7N_3)_3 + 2CrO(C_6H_2O_7N_3)$. — $Cr(C_6H_2O_7N_3)_3 + 2CrO(C_6H_2O_7N_3) + 9H_2O$. — $Cr(C_6H_2O_7N_3)_3 + 2CrO(C_6H_2O_7N_3) + 27H_2O$. Grüne Krystalle.

Manganpikrate. $Mn(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbes Pulver. Explodiert bei 325—330° (SI., PH.). — $Mn(C_6H_2O_7N_3)_2 + 3H_2O$ (SI., PH.). — $Mn(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$ (MARCHAND, *J. pr.* [1] **32**, 41). Hellgelb, luftbeständig (MÜLLER, *Ann. d. Physik* **124**, 103). — $Mn(C_6H_2O_7N_3)_2 + 8H_2O$. Gelbe Prismen (SI., PH.; vgl. MA.). — Ferropikrate. $Fe(C_6H_2O_7N_3)_2$. Dunkelgrün, hygroskopisch. Explodiert bei 315—320° (SI., PH.). — $Fe(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$. Bräunlichgelbe Krystalle. Die wäßr. Lösung ist auffallend luftbeständig (MÜ.). — $Fe(C_6H_2O_7N_3)_2 + 8H_2O$. Gelbe Prismen (SI., PH.). — $Na_6Fe(C_6H_2O_7N_3)_6 + 12H_2O$ (Natriumferropikrat). Gelbe Krystallaggregate (MÜ.). — $HO \cdot Fe(C_6H_2O_7N_3)_2 + 7^1/_2H_2O$ (Ferripikrat). Rötlichgelbe Nadeln. Nicht unzersetzt in Wasser löslich (MÜLLER). — Kobaltpikrate. $Co(C_6H_2O_7N_3)_2$. Braunes Pulver. Explodiert bei 320—325° (SI., PH.). — $Co(C_6H_2O_7N_3)_2 + 2H_2O$. Braunes Pulver (SI., PH.). — $Co(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$. Gelblichbraune Krystalle (aus Wasser) (MARCHAND, *J. pr.* [1] **32**, 36). — $Co(C_6H_2O_7N_3)_2 + 6H_2O$. Braune Lamellen (SI., PH.). — $Co(C_6H_2O_7N_3)_2 + 9^1/_2H_2O$. Braune Nadeln (SI., PH.). — $Co(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Gelblichgrüner, krystallinischer, zersetzlicher Niederschlag (LEA, *Chem. N.* **3**, 208; *J.* **1861**, 636). — $Na_6Co(C_6H_2O_7N_3)_6 + 12H_2O$ (Natriumkobaltpikrat) (MÜLLER). — Nickelpikrate. MARCHAND (*J. pr.* [1] **32**, 37) nahm ein Mono-, Penta- und Oktohydrat an. — $Ni(C_6H_2O_7N_3)_2$. Grünes Pulver. Explodiert bei 335—340° (SI., PH.). — $Ni(C_6H_2O_7N_3)_2 + 2H_2O$. Grünes Pulver (SI., PH.). — $Ni(C_6H_2O_7N_3)_2 + 6H_2O$. Grüne Lamellen oder grünes Pulver (SI., PH.). — $Ni(C_6H_2O_7N_3)_2 + 9^1/_2H_2O$. Grüne Nadeln (SI., PH.). — $Na_6Ni(C_6H_2O_7N_3)_6 + 12H_2O$ (Natriumnickelpikrat). Krystallaggregate (MÜLLER).

h) Pikrate derjenigen organischen Verbindungen basischen Charakters, die in diesem Handbuche vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Pikrat des Trimethylsulfoniumhydroxyds (Bd. I, S. 290) $(CH_3)_3S \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 193° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 827). — Pikrat des Acetylacetonsiliconiumhydroxyds (vgl. Bd. I, S. 784). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (DILTHEY, *A.* **344**, 315).

Pikrat des Formamidins (Bd. II, S. 90) $CH_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 248° (DIECKMANN, *B.* **25**, 546). — Pikrat des Formamidoxims (Bd. II, S. 91) $CH_4ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* **166**, 299). — Pikrat des Hydrazoformoxims (Bd. II, S. 93). Nadeln (aus Alkohol). F: 226°; schwer löslich in Wasser (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 4187). — Pikrat des Acetamids (Bd. II, S. 175) $C_2H_5ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Rhombisch bipyramidal (WYROUBOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 123). F: 117.5° (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 121). — Pikrat des Acetimino-[β-chlor-äthyl]-äthers (Bd. II, S. 183) $C_4H_8ONCl + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende sechseckige Blättchen. F: 106—107° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 2387). — Pikrat des Acetamidins (Bd. II, S. 185) $C_2H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 245° (DIECKMANN, *B.* **25**, 547). — Pikrat des Önanthamidins (Bd. II, S. 341) $C_7H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$.

Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton (PINNER, *B.* **26**, 475). — Pikrat des Oxalsäurediamidoxims (Bd. II, S. 557) $C_2H_6O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe dichroitische Krystalle (aus Wasser). F: ca. 127° (HOLLEMAN, *R.* **13**, 85). — Pikrat der Verbindung $(HO \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2NH$ (Bd. II, S. 617). Gelbe Nadeln. F: 268° (GARNY, *B.* **24**, 3438). — Pikrat des Succindiamid-dioxims (Bd. II, S. 617) $C_4H_{10}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 197° (HOLLEMAN, *R.* **13**, 87). — Pikrat des Tricarballylsäure-trihydrazides (Bd. II, S. 817) $C_6H_{14}O_3N_6 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 173°; explodiert beim Erhitzen; löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 237).

Pikrat des Harnstoffs (Bd. III, S. 42) $CH_4ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.); löst sich bei 18,5° in 54 Tln. Wasser und bei 18° in 15,385 Tln. 95°/₀igem Alkohol (SMOLKA, *M.* **6**, 920). — Pikrat des Hexaharnstoffchromhydroxyds (Bd. III, S. 57) $[Cr(CH_4ON_2)_6](C_6H_2O_7N_3)_3 + 4H_2O$. Grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol (SELL, *Proc. Royal. Soc. London* **45**, 332). — Pikrat des Guanidins (Bd. III, S. 82) $CH_5N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (v. CORDIER, *C.* **1906** I, 340; *M.* **27**, 697). Stabile Form $\underset{NH}{\overset{\|}{H_2N \cdot C \cdot NH_2 \cdot C_6H_3O_7N_3}}$. *B.* Aus gewöhnlichem Guanidin oder seinen wasserlöslichen Salzen und Pikrinsäure (v. C.; vgl. EMICH, *M.* **12**, 23). Sattgelbe Platten. Schmilzt nicht bis 280° (E.). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,037, bei 20° 0,061, bei 80° 0,574 Tle. (v. C.); 1 Tl. löst sich in 1280 Tln. Wasser von 18° bis 20°; Löslichkeit in Gegenwart von Ammoniumpikrat: VOZÁRIK: *Z. Ang.* **15**, 871. 1 Tl. löst sich bei 9° in 2830 Tln. Wasser; schwer löslich in Alkohol und Äther (E.). Labile Form $\underset{HN}{\overset{\|}{H_2N \cdot C \cdot NH_2 \cdot C_6H_3O_7N_3}}$. *B.* Aus Guanidin, das durch Spaltung von schwefelsaurem ω-Methylbiguanid (Bd. IV, S. 70) mit Ätzbaryt erhalten worden ist, und Pikrinsäure (v. C.). Hellgelbe Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,043, bei 20° 0,060, bei 80° 0,800 Tle. (v. C.). — Pikrat des Guanylharnstoffs (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich von 253° an, schmilzt, wenn das Schmelzröhrchen in ein auf 280° vorgewärmtes Bad gebracht wird (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **26**, 1587; OSTROGOVICH, *G.* **39** I, 545); gibt bei 265° nach vorhergegangenem Sintern eine trübe Schmelze, zersetzt sich gegen 285°; 100 ccm Wasser von 15° lösen 0,0200 g (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4538). — Pikrat des Biguanids (Bd. III, S. 93) $C_2H_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 232°; sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 545). — Pikrat des [Acetylguanyl]-harnstoffs (Bd. III, S. 94). Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (Zers.) (OSTROGOVICH, *G.* **39** I, 541). — Pikrat des Semicarbazids (Bd. III, S. 98) $CH_5ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 186° (Zers.) (THIELE, STANGE, *B.* **27**, 34). — Pikrat des Aminobiurets (Bd. III, S. 100) $C_2H_6O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. F: 175°; löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 102). — Pikrat des Guanidincarbonsäurehydrazids (Bd. III, S. 100) $C_2H_7ON_5 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Bräunt sich bei 198°, ist bei ca. 238° völlig geschmolzen (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 110). — Pikrat des Aminoguanidins (Bd. III, S. 117) $CH_6N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser) (THIELE, *A.* **270**, 27). — Pikrat des [α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein]-guanylhydrazons (Bd. III, S. 118) $C_{11}H_{22}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Man behandelt α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein (Bd. I, S. 748) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Amidoguanidin und Soda und schüttelt die äther. Lösung des Reaktionsproduktes mit Pikrinsäurelösung (DILTHEY, *B.* **34**, 2124). Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). — Pikrat des von einem Keton $C_{18}H_{34}O$ (Bd. I, S. 749) abgeleiteten Guanylhydrazons (Bd. III, S. 118) $C_{19}H_{38}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Man erhitzt das aus Methylheptylketon durch HCl erhaltene rohe Keton $C_{18}H_{34}O$ mit Aminoguanidin und behandelt das Produkt mit 1°/₀iger Pikrinsäurelösung (MANNICH, *C.* **1902** II, 1407; THOMS, M., *B.* **36**, 2558). Krystalle. F: 130—131°. — Pikrat des von einem Keton $C_{22}H_{42}O$ (Bd. I, S. 749) abgeleiteten Guanylhydrazons (Bd. III, S. 118) $C_{23}H_{46}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Erhitzen des Ketons $C_{22}H_{42}O$ mit salzsaurem Aminoguanidin und Alkohol zum Sieden und Versetzen der mit Wasser und Natronlauge abgeschiedenen Aminoguanidinverbindung mit 1°/₀ Pikrinsäurelösung (MANNICH, *B.* **35**, 2146; THOMS, M., *B.* **36**, 2557). Gelbe Krystalle. F: 125—128°. — Pikrat des Formylaminoguanidins (Bd. III, S. 120). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von ca. 180° ab; F: 193° (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 38). — Pikrat des Acetylaminoguanidins (Bd. III, S. 120) $C_3H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Bei 130° beständig (THIELE, *A.* **270**, 31). — Pikrat des symm. N.N'-Diamino-guanidins (Bd. III, S. 122) $CH_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus warmem Wasser). F: 191° (Zers.). Löslich in Wasser (PELLIZZARI, CANTONI, *B.* **36**, 283; *G.* **35** I, 298). — Pikrat des Azodicarbonamidins (Bd. III, S. 123) $C_2H_6N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Blättchen (aus heißem Wasser). F: 179—180° (Zers.); schwer löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser; zersetzt sich bei

stärkerem Erhitzen mit Wasser (THIELE, *A.* **270**, 41). — Pikrat des Triazoformamidins (Bd. III, S. 130) $CH_3N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser (THIELE, *A.* **270**, 48). — Thiocarbamid-platopikrat $4CH_4N_2S + Pt(C_6H_2O_7N_3)_2$ (vgl. Bd. III, S. 190). Goldgelbe irisierende Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (SELL, EASTERFIELD, *Chem. N.* **88**, 223; *J.* **1893**, 975). — Pikrat des S-Äthyl-isothioharnstoffs (Bd. III, S. 192) $C_3H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Flache Prismen (aus Wasser). F: 184° (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). — Pikrat des S-Allyl-isothioharnstoffs (Bd. III, S. 193) $C_4H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Prismen. F: 141—142° (WERNER, *Soc.* **57**, 300). — Pikrat des S-Acetyl-isothioharnstoffs (Bd. III, S. 194) $C_3H_6ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 120° (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **81**, 127).

Pikrat des Methylamins (Bd. IV, S. 32) $CH_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Essigester) oder Prismen. Rhombisch bipyramidal (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1279; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 121). F: 207° (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 461), 215° (RISTENPART, *B.* **28**, 2530; JER.). D: 1,687 (JER.). 100 Tle. Wasser lösen 1,33 Tle. (DEL.); ziemlich löslich in Alkohol (LEA, *Chem. N.* **6**, 46). — Pikrat des Dimethylamins (Bd. IV, S. 39) $C_2H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Glänzende Tafeln; Krystalle (aus Alkohol oder verd. Aceton). Rhombisch bipyramidal (JER., *Soc.* **95**, 1279). F: 155—156° (DEL., *A. ch.* [7] **8**, 457); F: 158—159°; D: 1,538 (JER.). 100 Tle. Wasser lösen 1,79 Tle. (DEL.). — Pikrat des Trimethylamins (Bd. IV, S. 43) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: 216°; 100 Tle. Wasser lösen 1,3 Tle. (DEL., *A. ch.* [7] **8**, 452). — Pikrat des Trimethylaminoxyds (Bd. IV, S. 49). Intensiv gelbe Nadeln. F: 196—198° (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 795); zersetzt sich bei 197—198° (HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2063). — Pikrat des Tetramethylammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 50). F: 312—313° (LOSSEN, *A.* **181**, 374). — Pikrat des Trimethyl-methoxymethyl-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 54) $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 51). — Pikrat des Trimethyl-jodmethyl-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 55). Gelbe Nadeln. F: 196° (E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* **337**, 70). — Pikrat des Methylguanidins (Bd. IV, S. 68) $C_2H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Eigelbe pleochroitische, vier-, seltener sechsseitige Tafeln oder orangefarbene pleochroitische Tafeln; F: 201,5° (GULEWITSCH, *H.* **47**, 474), 200° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2414); F: 192°; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in siedendem absol. Alkohol (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 33). — Pikrat des N.N'-Dimethyl-guanidins (Bd. IV, S. 69). $C_3H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 178° (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468; SCHENCK, *Ar.* **247**, 405). — Pikrat des N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoffs (Bd. IV, S. 71) $C_4H_{10}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 157° (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). — Pikrat des N.N-Dimethyl-harnstoffs (Bd. IV, S. 73) $C_3H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 130° (Zers.) (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 224). — Pikrat des N.N-Dimethyl-guanidins (Bd. IV, S. 75) $C_3H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 224° (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). — Pikrat des Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimids (Bd. IV, S. 78). $C_4H_9NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 118—122° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 53, 61; *A. ch.* [7] **28**, 125). — Pikrat des Dithiokohlensäure-methyläthylester-methylimids (Bd. IV, S. 78) $C_5H_{11}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Äther). F: 103° (DEL., *Bl.* [3] **27**, 586; *A. ch.* [7] **28**, 126). — Pikrat des Dithiokohlensäure-diäthylester-methylimids (Bd. IV, S. 78) $C_6H_{13}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 79—81° (DEL., *Bl.* [3] **27**, 61; *A. ch.* [7] **29**, 127). — Pikrat des Äthylamins (Bd. IV, S. 87) $C_2H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). Monoklin prismatisch (JERUSALEM, *Soc.* **85**, 1280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 121). F: 165° (SMOLKA, *M.* **8**, 917), 170° (JER.). D: 1,608 (JER.). 1 Tl. Salz löst sich bei 16° in 66,7 Tln. Wasser und in 30,7 Tln. 95%igem Alkohol (SM.). — Pikrat des Dimethyläthylamins (Bd. IV, S. 94). Nadeln. F: 193—194° (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 496). — Pikrat des Trimethyläthylammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 95). F: 299—300° (LOSSEN, *A.* **181**, 374). — Pikrat des Dimethyldiäthylammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 99). Lange rhombische (GROTH, ARZRUNI, *A.* **180**, 188) Nadeln (aus Wasser). F: 285° (V. MEYER, LECCO, *B.* **8**, 241; *A.* **180**, 187); 285—287° (LOSSEN, *A.* **181**, 374). — Pikrat des Triäthylamins (Bd. IV, S. 99) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe rhombische Krystalle. F: 173°; D: 1,383; schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leicht in Essigester, Aceton (JERUSALEM, *Soc.* **85**, 1281). — Pikrat des Triäthylaminoxyds (Bd. IV, S. 102). Nadeln. F: ca. 164° (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 802). — Pikrat des Methyltriäthylammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 103). F: 267—268° (LOSSEN, *A.* **181**, 374). — Pikrat des Tetraäthylammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 103). — $(C_2H_5)_4N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Vierseitige Prismen (KLEIN, *A.* **180**, 371); orangefarbene Krystalle (aus Essigester); monoklin prismatisch (JERUSALEM, *Soc.* **85**. 1282; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 124). F: 249—251° (LOSSEN, *A.* **181**, 374), 254° (JER.). D: 1,393 (JER.). — Pikrat des N-[Diäthylaminomethyl]-isovaleriansäureamids (Bd. IV, S. 106) $C_{10}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A.* **343**, 269). — Pikrat des N.N'-Bis-[diäthylamino-

methyl]-harnstoffs (Bd. IV, S. 106) $C_{11}H_{26}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 145—147° (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A*. **361**, 139). — Pikrat des N.N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-d-weinsäure-diamids (Bd. IV, S. 107) $C_{14}H_{30}O_4N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol). F: 155° (EINHORN, FEIBELMANN, *A*. **361**, 143). — Pikrat des Bis-[ω-äthyl-ureido]-methans (Bd. IV, S. 116). Rotgelbe Nädelchen (aus Essigester + Alkohol). F: 115—116° (EINHORN, HAMBURGER, *A*. **361**, 135). — Pikrat des N.N'-Diäthyl-guanidins (Bd. IV, S. 116) $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Lange Nadeln. F: 141° (NOAH, *B*. **23**, 2196). — Pikrate des ω-Äthyl-biguanids (Bd. IV, S. 117). $C_4H_{11}N_5 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (EMICH, *M*. **4**, 406). — $C_4H_{11}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Braune Spieße. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (EMICH, *M*. **4**, 405). — Pikrat des N.N-Diäthyl-harnstoffs (Bd. IV, S. 120) $C_5H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag. F: 135° (Zers.) (v. D. ZANDE, *R*. **8**, 224). — Pikrat des S-Methyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoffs (Bd. IV, S. 124) $C_6H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 116° (NOAH, *B*. **23**, 2196). — Pikrat des N.N'.S-Triäthyl-isothioharnstoffs (Bd. IV, S. 124) $C_7H_{16}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert in Rhomben. F: 72° (NOAH, *B*. **23**, 2197). — Pikrat des N.N'-Diäthyl-S-propyl-isothioharnstoffs (Bd. IV, S. 125) $C_8H_{18}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Rhombenförmige Tafeln. F: 65—66° (NOAH, *B*. **23**, 2197). — Pikrat des Dithiokohlensäure-dimethylester-äthylimids (Bd. IV, S. 125) $C_5H_{11}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 130° (DELÉPINE, *Bl*. [3] **27**, 61). — Pikrat des Dithiokohlensäure-diäthylester-äthylimids (Bd. IV, S. 125) $C_7H_{15}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 101° (DEL., *Bl*. [3] **27**, 63). — Pikrat des β-Chlor-äthylamins (Bd. IV, S. 133) $C_2H_6NCl + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei 142—143° (GABRIEL, *B*. **21**, 573). — Pikrat des Methyl-[β-chlor-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 133) $C_3H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 105°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (MARCKWALD, FROBENIUS, *B*. **34**, 3549). — Pikrat des β-Brom-äthylamins (Bd. IV, S. 134) $C_2H_6NBr + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Bernsteingelbe Tafeln oder lange Nadeln. Monoklin prismatisch (?) (FOCK, *B*. **21**, 1054; vgl. *Groth*, *Ch. Kr*. **4**, 122). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 130—131,5° (GABRIEL, *B*. **21**, 568). — Pikrat des Methyl-[β-brom-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 134) $C_3H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle. F: 114°; leicht löslich in heißem Wasser (MARCKWALD, FROBENIUS, *B*. **34**, 3547). — Pikrat des Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 134) $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Anscheinend sechsseitige Prismen mit Basis. F: 158—159° (unkorr.); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (KRÜGER, BERGELL, *B*. **36**, 2902). — Pikrat des Bis-[β-brom-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 135) $C_4H_9NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rhombenförmige Krystalle (aus heißem Wasser). F: 128° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B*. **30**, 811). — Pikrat des β-Jod-äthylamins (Bd. IV, S. 135) $C_2H_6NI + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Kurze gelbe Säulen. Schmilzt nach dem Entwässern bei 129—131° (GABRIEL, *B*. **21**, 1055). — Pikrat des Propylamins (Bd. IV, S. 136) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$. F: 135° (CHANCEL, *Bl*. [3] **7**, 406). — Pikrat des Dipropylamins (Bd. IV, S. 138) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 75°; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 2,2 Tle. (CHANCEL, *Bl*. [3] **7**, 406). — Pikrat des Tripropylamins (Bd. IV, S. 139) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Lange gelbe Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,3 Tle.; 100 Tle. Alkohol (von 94%) lösen bei 19° 4,4 Tle. (CHANCEL, *Bl*. [3] **7**, 406). — Pikrat des Tripropylaminoxyds (Bd. IV, S. 140) $C_9H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc*. **75**, 1008). F: 129° (D., G.), 130° (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B*. **33**, 161). — Pikrat des N.N-Dipropyl-harnstoffs (Bd. IV, S. 143) $C_7H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Lange, feine, gelbe Nadeln. F: 135° (VAN DER ZANDE, *R*. **8**, 224). — Pikrat des N'-Oxy-N.N-dipropyl-guanidins (?) (Bd. IV, S. 144). Hellgelb. F: 185° (v. BRAUN, SCHWARZ, *B*. **36**, 3661). — Pikrat des Dithiokohlensäure-dimethylester-propylimids (Bd. IV, S. 145) $C_6H_{13}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$ (DELÉPINE, *Bl*. [3] **27**, 62). F: 96°. — Pikrat des β-Chlor-propylamins (Bd. IV, S. 148) $C_3H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Rhomben (aus heißem Wasser). F: 158° (GABRIEL, v. HIRSCH, *B*. **29**, 2750). — Pikrat des γ-Chlor-propylamins (Bd. IV, S. 148) $C_3H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 139° (LOHMANN, *B*. **24**, 2637). — Pikrat des Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-amins (Bd. IV, S. 148) $C_5H_{12}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Säulen (aus Wasser oder 90%igem Alkohol). F: 110° (KNORR, ROTH, *B*. **39**, 1424). — Pikrat des β-Brom-propylamins (Bd. IV, S. 148) $C_3H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe zugespitzte Prismen. F: 154° (GABRIEL, WEINER, *B*. **21**, 2675). — Pikrat des γ-Brom-propylamins (Bd. IV, S. 149) $C_3H_8NBr + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Tafeln. Triklin pinakoidal (FOCK, *B*. **21**, 2674; vgl. *Groth*, *Ch. Kr*. **4**, 122). Das entwässerte Salz schmilzt bei 125—127° (GABRIEL, WEINER, *B*. **21**, 2673). — Pikrat des β-Jod-propylamins (Bd. IV, S. 152) $C_3H_8NI + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 150° (GABRIEL, v. HIRSCH, *B*. **29**, 2750). — Pikrat des γ-Jod-propylamins (Bd. IV, S. 152) $C_3H_8NI + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (FRÄNKEL, *B*. **30**, 2506). — Pikrat des Methylisopropylamins (Bd. IV, S. 153). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 133—134° (DUNSTAN, GOULDING, *Soc*. **79**, 641). — Pikrat des N.N-Diisopropyl-harnstoffs (Bd. IV, S. 155) $C_7H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 134° (VAN DER ZANDE, *R*. **8**, 224).

— Pikrat des Methylbutylamins (Bd. IV, S. 157). Blättchen (aus Alkohol). F: 111° bis 112° (LÖFFLER, FREYTAG, *B.* **42**, 3429). — Pikrat des Dibutylamins (Bd. IV, S. 157) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 59,5°; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,638 Tle. (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 294). — Pikrat des β-Chlor-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 142° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3113). — Pikrat des γ-Chlor-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Täfelchen (aus Wasser). F: 147° (BOOKMANN, *B.* **29**, 3120; LUCHMANN, *B.* **29**, 1427); leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — Pikrat des δ-Chlor-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Bernsteingelbe schiefe Prismen. F: 120—121° (GABRIEL, *B.* **24**, 3233), 120° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4124). — Pikrat des β-Brom-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heißem Alkohol) (BOOKMAN, *B.* **29**, 3115); Rhomben (aus Wasser). F: 140°; zersetzt sich bei ca. 213° (KOLSHORN, *B.* **37**, 2481). — Pikrat des δ-Brom-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen oder Blättchen. F: 105° (BLANK, *B.* **25**, 3044), 127° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4121). — Pikrat des δ-Jod-butylamins (Bd. IV, S. 159) $C_4H_{10}NI + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 122° (GABRIEL, *B.* **42**, 1254 Anm.). — Pikrat des 3-Brom-2-amino-butans (Bd. IV, S. 163) $C_4H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 165—166°; schwer löslich (STRAUSS, *B.* **33**, 2828). — Pikrat des N.N-Diisobutyl-harnstoffs (Bd. IV, S. 170) $C_9H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 90—91° (MC KEE, *Am.* **42**, 8). — Pikrat des ε-Chlor-n-amylamins (Bd. IV, S. 176) $C_5H_{12}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Flache gelbe Nadeln. F: 123—125° (GABRIEL, *B.* **25**, 420). — Pikrat des ε-Brom-n-amylamins (Bd. IV, S. 176) $C_5H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 108—110° (BLANK, *B.* **25**, 3047). — Pikrat des 3-Brom-2-amino-pentans (Bd. IV, S. 178) $C_5H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen (aus Wasser). F: 165° (JÄNECKE, *B.* **32**, 1103). — Pikrat des Diäthylisoamylamins (Bd. IV, S. 181) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 75° (DURAND, *Bl.* [3] **17**, 408). — Pikrat des ζ-Chlor-n-hexylamins (Bd. IV, S. 189) $C_6H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 115°; sehr leicht löslich in Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 2346; v. B., STEINDORFF, *B.* **39**, 3089). — Pikrat des ζ-Brom-n-hexylamins (Bd. IV, S. 189) $C_6H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. F: 127°; schwer löslich in Wasser (v. B., ST., *B.* **39**, 3090). — Pikrat des ε-Chlor-α-amino-β-methyl-pentans (Bd. IV, S. 191) $C_6H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen (aus Wasser). F: 65—66° (FUNK, *B.* **26**, 2572). — Pikrat des δ-Chlor-β-amino-β-methyl-pentans (Bd. IV, S. 191) $C_6H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 157° (KAHAN, *B.* **30**, 1319). — Pikrat des δ-Brom-β-amino-β-methyl-pentans (Bd. IV, S. 191) $C_6H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 157° (KAHAN, *B.* **30**, 1319). — Pikrat des prim. n-Heptylamins (Bd. IV, S. 193) $C_7H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 120° bis 121,5° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 386), 118,5—119,5° (v. SODEN, HENLE, *C.* **1902 I**, 256). — Pikrat des η-Chlor-n-heptylamins (Bd. IV, S. 194) $C_7H_{16}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 102—104°; schwer löslich in alkoholfreiem Äther (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4115). — Pikrat des η-Brom-n-heptylamins (Bd. IV, S. 194) $C_7H_{16}NBr + C_6H_3O_7N_3$. F: 100—102°; sehr leicht löslich in Alkohol und alkoholhaltigem Äther (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4116). — Pikrat des [ε-Chlor-β-äthyl-n-amyl]-amins (Bd. IV, S. 195) $C_7H_{16}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 145°; leicht löslich in Äther (GÜNTHER, *B.* 31, 2139). — Pikrat des prim. n-Octylamins (Bd. IV, S. 196) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Längliche Tafeln. F: 112—114° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 387). — Pikrat des α-Chlor-δ-aminomethyl-heptans (Bd. IV, S. 197) $C_8H_{18}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Dünne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (GRANGER, *B.* **29**, 1203). — Pikrat des sek. Aminooctans (Kp: 164—166°) (Bd. IV, S. 198, No. 7) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 108°; löslich in Alkohol und heißem Wasser (AHRENS, *B.* **40**, 851). — Pikrat des sek. Aminooctans (Kp: 163—164°) (Bd. IV, S. 198, No. 8) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 82—83°; löslich in Benzol, Alkohol und Wasser (AH., *B.* **40**, 852). — Pikrat des tert. Aminooctans (Kp: 155—156°) (Bd. IV, S. 198, No. 9) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 138° (AH., *B.* **40**, 850). — Pikrat des tert. (?) Aminooctans (Bd. IV, S. 198, No. 10) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol-Wasser). F: 200° (AH., *B.* **40**, 850). — Pikrat des β-Amino-nonans (Bd. IV, S. 198) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108,5° bis 109,5° (THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2555). — Pikrat des β-Amino-undecans (Bd. IV, S. 200) $C_{11}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 111° (TH., M., *B.* **36**, 2554). — Pikrat des [Dimethylamino]-diisoamyl-methans (Bd. IV, S. 200) $C_{13}H_{29}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 103°. Schwer löslich in Alkohol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1324).

Pikrat des Neurins (Bd. IV, S. 203) $C_2H_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 263—264° (Zers.); leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, sehr wenig in Chloroform, kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Petroleumäther; 100 Tle. Wasser lösen 1,09 Tle. Salz bei 23° (GULEWITSCH, *H.* **26**, 180). — Pikrat des Allylamins (Bd. IV, S. 205) $C_3H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Derbe citronengelbe Nadeln aus

Wasser. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 140—141° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1125). — **Pikrat des Dimethylallylamins** (Bd. IV, S. 206) $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. F: 95°; löslich in ca. 110 Tln. Wasser von Zimmertemperatur, viel leichter in siedendem Wasser (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1428). — **Pikrat des Allylguanidins** (Bd. IV, S. 210) $C_4H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 144—145° (MAJIMA, *B.* **41**, 181). — **Pikrinsäure-verbindungen des N-Allyl-thioharnstoffs** (Bd. IV, S. 211). $AgC_4H_7N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krusten (GADAMER, *Ar.* **233**, 663). — $AgC_4H_7N_2S + AgNO_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (GAD.). — **Pikrat des S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoffs** (Bd. IV, S. 213) $C_5H_{10}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 149—150° (DIXON, *Soc.* **83**, 556). — **Pikrat des S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoffs** (Bd. IV, S. 213). Gelbe Krystalle. Sintert bei 114°, schmilzt bei 123° (DOURIS, *C.* **1909** I, 681). — **Pikrat des Bis-[allylamino-imino-methyl]-disulfids** (Bd. IV, S. 213) $C_8H_{14}N_4S_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystallkörner. F: 178—180° (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 504). — **Pikrat des Dithiokohlensäure-dimethyl-ester-allylimids** (Bd. IV, S. 218) $C_6H_{11}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 72° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 62). — **Pikrat des Dicrotylamins** (?) (Bd. IV, S. 221) $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 172—173° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3118). — **Pikrat des Methyl-butyl-[β-allyl-äthyl]-amins** (Bd. IV, S. 222). F: 82°; sehr leicht löslich in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 2536). — **Pikrat des Dimethyl-[α.γ.γ-trimethyl-allyl]-amins** (Bd. IV, S. 224) $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 121—124° (KOHN, *A.* **351**, 147). — **Pikrat des Dimethyl-[di-methyl-allyl-carbin]-amins** (Bd. IV, S. 225) $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 174° dunkel, schmilzt bei 175° (Zers.) (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 524). — **Pikrat des Methyl-äthyl-[dimethyl-allyl-carbin]-amins** (Bd. IV, S. 225). Nadeln. F: 85,5° bis 86,5° (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 490). — **Pikrat des ζ-Amino-β-methyl-β-heptylens** (Bd. IV, S. 226). F: 112°. Sehr leicht löslich (WALLACH, *A.* **309**, 26). — **Pikrat eines Dimethylamino-methyl-heptens ungewisser Struktur** (Bd. IV, S. 226, unter No. 3). Gelbe Nadeln. Erweicht bei 82°, schmilzt bei 84—85° (M. KOHN, GIACONI, *M.* **28**, 475). — **Pikrat des Propargylamins** (Bd. IV, S. 228). Blätter. F: 189° (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3083).

Pikrat des Äthylendiamins (Bd. IV, S. 230) $C_2H_8N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Schwer lösliche Blättchen. F: 233—235° (Zers.) (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2670). — **Pikrat des N.N′-Dimethyl-äthylendiamins** (Bd. IV, S. 250) $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 215—216° (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3076). — **Pikrat des N.N.N′.N′-Tetra-methyl-äthylendiamins** (Bd. IV, S. 250) $C_6H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser; zersetzt sich bei ca. 252° (KNORR, *B.* **37**, 3496, 3509). — **Pikrat des N.N.N.N′.N′.N′-Hexamethyl-äthylen-bis-ammo-niumhydroxyds** (Bd. IV, S. 251) $[-CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3]_2$. Prismen (aus Wasser). F: 262° (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). — **Pikrat des N.N-Diäthyl-äthylendiamins** (Bd. IV, S. 251) $C_6H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 211° unter Aufschäumen (RISTENPART, *B.* **29**, 2527). — **Pikrat des Triamino-triäthylamins** (Bd. IV, S. 256) $C_6H_{18}N_4 + 3C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Nadeln. F: 225° (Zers.) (RISTENPART, *B.* **29**, 2532). — **Pikrat des l-Propylendiamins** (Bd. IV, S. 257) $C_3H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställ-chen. F: 237°. Unlöslich in kaltem Wasser (BAUMANN, *B.* **28**, 1180). — **Pikrat des Tri-methylendiamins** (Bd. IV, S. 261) $C_3H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe schwer lösliche Blättchen (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2670). — **Pikrat des N.N.N′.N′-Tetramethyl-trimethylen-diamins** (Bd. IV, S. 262) $C_7H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Säulen. Schmilzt unter Sintern bei 205°; löslich in ca. 1000 Tln. kaltem Wasser (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1428, 1429). — **Pikrat des β-Chlor-α.γ-diamino-propans** (Bd. IV, S. 263) $C_3H_9N_2Cl + 2C_6H_3O_7N_3$. Schwer lösliche Täfelchen oder Säulen. F: 214° (Zers.) (GABRIEL, MICHELS, *B.* **25**, 3057). — **Pikrat des β-Brom-α.γ-diamino-propans** (Bd. IV, S. 263) $C_3H_9N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gezahnte Krystalle (aus Wasser). F: 215—217° (Zers.) (GABRIEL, *B.* **22**, 226). — **Pikrat des α.β-Di-amino-butans** (Bd. IV, S. 264) $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol (DEMJANOW, *B.* **40**, 246). — **Pikrat des α.γ-Diamino-butans** (Bd. IV, S. 264) $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen; löslich in etwa 65 Tln. siedendem Wasser (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3382). — **Pikrat des Tetramethylendiamins** (Bd. IV, S. 264) $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Flache Nadeln (CIAMICIAN, ZANETTI, *R. A. L.* [4] **5** II, 18; *B.* **22**, 1972); gelbe bis gelbgrüne, trikline (NEGRI, *R. A. L.* [4] **5** II, 19; *B.* **22**, 1972) Tafeln. Bräunt sich beim Erhitzen auf 230° und zersetzt sich vollständig bei 250° (BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 59). Schwer löslich (LADENBURG, *B.* **19**, 782). — **Dipikrat des N.N.N′.N′-Tetramethyl-tetramethylendiamins** (Bd. IV, S. 265). Nadeln (aus Wasser). F: 198°; ziemlich löslich in heißem Wasser (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3869). — **Pikrat des N.N.N.N′.N′.N′-Hexamethyl-tetra-methylen-bis-ammoniumhydroxyds** (Bd. IV, S. 265). Gelbe, drei- und sechsseitige Prismen. F: 285° (Zers.); sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich in siedendem Wasser (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3874). — **Pikrat des Pentamethylendiamins**

(Bd. IV, S. 266) $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Dünne Nadeln und langgestreckte Tafeln. F: 220—222° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser (BAUMANN, UDRÁNSZKY, H. 13, 570). — Pikrat des rechtsdrehenden α.δ-Diamino-β-methyl-butans (Bd. IV, S. 268). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 180° (ÉTAIX, FREUNDLER, Bl. [3] 17, 807). — Pikrat des inakt. α.δ-Diamino-β-methyl-butans (Bd. IV, S. 268) $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150—160° (OLDACH, B. 20, 1656). — Pikrat des α.ζ-Diamino-hexans (Bd. IV, S. 269). Gelbe Prismen (aus Wasser). F: ca. 220° (Zers.) (SSOLONINA, Ж. 28, 561; Bl. [3] 16, 1880); schmilzt etwas über 200° (Zers.) (CURTIUS, CLEMM, J. pr. [2] 62, 208). Wenig löslich (Ss.). — Pikrat des δ-Amino-β-methylamino-β-methyl-pentans (Bd. IV, S. 271) $C_7H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Schuppen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 199—200°; schwer löslich in kaltem Wasser (KOHN, MORGENSTERN, M. 29, 522). — Pikrat des Heptamethylendiamins (Bd. IV, S. 271). Prismen (aus Wasser). F: 175° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (SSOLONINA, Ж. 28, 563). — Pikrat des Oktamethylendiamins (Bd. IV, S. 271) $C_8H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen (Ss., Ж. 28, 564), gekrümmte Fäden (STELLER, J. pr. [2] 62, 229). F: 180° (Zers.) (Ss.), 182—183° (ST.). — Pikrat des α.δ-Bis-dimethylamino-β-butylens (Bd. IV, S. 273). Schwer lösliche Nadeln (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, B. 38, 1997). — Pikrat des β.ε-Bis-methylamino-γ-hexylens (Bd. IV, S. 274) $C_8H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 218° (DUDEN, LEMME, B. 35, 1341). — Pikrat des α.β.γ-Triamino-propans (Bd. IV, S. 274) $C_3H_{11}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Lange gelbe Nadeln. Bei 270° noch nicht geschmolzen; leicht löslich in Wasser (CURTIUS, HESSE, J. pr. [2] 62, 243).

Pikrat des β-Amino-äthylalkohols (Bd. IV, S. 274) $C_2H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser), Täfelchen (aus Alkohol) (KNORR, B. 30, 913). F: 159,5° (GABRIEL, B. 21, 570). — Pikrat des β-Amino-diäthyläthers (Bd. IV, S. 275) $C_4H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Derbe gelbe Krystalle (aus sehr konz. wäßr. Lösungen). F: 122° (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3131). — Pikrat des [β-Amino-äthyl]-acetats (Bd. IV, S. 275) $C_4H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. B. Beim Kochen von pikrinsaurem 2-Methyl-oxazoldihydrid-(4.5) (Syst. No. 4191) mit Wasser (GABRIEL, B. 22, 2221; GAB., HEYMANN, B. 23, 2502). Nadeln (aus Wasser). F: 167—169°. — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthyläthers (Bd. IV, S. 275) $C_4H_{12}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 212° dunkler, zersetzt sich bei 228° unter Aufschäumen (GAB., B. 36, 3414). — Pikrat des β-Methylamino-äthylalkohols (Bd. IV, S. 276) $C_3H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Verfilzte Nadeln. F: 148—150°; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (KNORR, MATTHES, B. 31, 1070). — Pikrat des β-Methyl-amino-diäthyläthers (Bd. IV, S. 276) $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 119° (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3134). — Pikrat des β-Dimethylamino-äthyl-alkohols (Bd. IV, S. 276) $C_4H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 96—97°; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (KNORR, MATTHES, B. 34, 3484). — Pikrat des β-Dimethylamino-diäthyläthers (Bd. IV, S. 277). Blättchen (aus Wasser). F: 119—121° (KNORR, B. 37, 3498). — Pikrat des [β-Dimethylamino-äthyl]-vinyl-äthers (Bd. IV, S. 277) $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 85°; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (KNORR, MATTHES, B. 32, 739). — Pikrat des β-Äthylamino-äthylalkohols (Bd. IV, S. 282) $C_4H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 125—127° (KNORR, SCHMIDT, B. 31, 1074). — Pikrat des Propyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 282) $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Prismen (aus Wasser). F: 104—106°; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (MATTHES, A. 315, 112). — Pikrat des Dipropyl-[β-oxy-äthyl]-amins $C_8H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$ (Bd. IV, S. 282). Hellgelbe Tafeln. F: 80—82°; sehr leicht löslich in Alkohol (MA., A. 316, 313). — Pikrat des Isopropyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 282) $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 129°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MA., A. 315, 118). — Pikrat des Butyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_6H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe pyramidenförmige Krystalle. Schmilzt bei etwa 98°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (MA., A. 315, 113). — Pikrat des Iso-butyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_6H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe würfel-förmige Krystalle (aus Wasser). F: 115—117°; sehr leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser (MA., A. 315, 119). — Pikrat des Diisobutyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_{10}H_{23}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe sechsseitige Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 123° und 125°; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (MA., A. 316, 314). — Pikrat des Isoamyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°; sehr leicht löslich in Alkohol (MA., A. 315, 121). — Pikrat des Hexyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_8H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei etwa 80°; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser (MA., A. 315, 115). — Pikrat des n-Heptyl-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 283) $C_9H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 70—71°; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser (MA., A. 315, 116). — Pikrat des Diäthylol-amins (Bd. IV, S. 283) $C_4H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Sechsseitige Blättchen

(aus Wasser oder Alkohol). F: 109—110° (Knorr, *B.* 30, 917). — Pikrat des Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 284) $C_5H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 94—95°; sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (Knorr, Ma., *B.* 31, 1072). — Pikrat des Äthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 284) $C_6H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 100—101° (Knorr, Schmidt, *B.* 31, 1075). — Pikrat des Propyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 284) $C_7H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. F: 85—90°; sehr leicht löslich in Wasser (Ma., *A.* 315, 128). — Pikrat des Isopropyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 284) $C_7H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: etwa 145° (Ma., *A.* 315, 132). — Pikrat des Butyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amins (Bd. IV, S. 285) $C_8H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 88° und 95°; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Matthes, *A.* 315, 129). — Pikrat des Triäthylol-amins (Bd. IV, S. 285) $C_6H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (Knorr, *B.* 30, 920). — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthylsulfids (Bd. IV, S. 287) $C_4H_{12}N_2S + 2C_6H_3O_7N_3$. Flache Prismen. Sintert von 190° an; zersetzt sich gegen 213° (Gabriel, *B.* 24, 3101). — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthylsulfoxyds (Bd. IV, S. 287) $C_4H_{12}ON_2S + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Sintert von ca. 190° an; zersetzt sich gegen 200° (Gabriel, *B.* 24, 3101). — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthylsulfons (Bd. IV, S. 287) $C_4H_{12}O_2N_2S + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmilzt bei etwa 185° (Ga., *B.* 24, 3104). — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthyldisulfids (Bd. IV, S. 287) $C_4H_{12}N_2S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198—200° (Coblentz, *B.* 24, 2133). — Pikrat des β.β'-Diamino-diäthyldiselenids (Bd. IV, S. 287) $C_4H_{12}N_2Se_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (Co., *B.* 24, 2135). — Pikrat des γ-Amino-propylalkohols (Bd. IV, S. 288) $C_3H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 222° (Zers.); schwer löslich in Wasser und Alkohol (Howard, Marckwald, *B.* 32, 2032). — Pikrat des γ.γ'-Diamino-dipropylsulfons (Bd. IV, S. 288) $C_6H_{16}O_2N_2S + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (Lehmann, *B.* 27, 2176). — Pikrat des γ.γ'-Diamino-dipropyldisulfids (Bd. IV, S. 288) $C_6H_{16}N_2S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146° (Gabriel, Lauer, *B.* 23, 90). — Pikrat des γ.γ'-Diamino-dipropyldiselenids (Bd. IV, S. 289) $C_6H_{16}N_2Se_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystalle. F: 165° (Coblentz, *B.* 24, 2136). — Pikrat des Amino-isopropylalkohols (Bd. IV, S. 289). Gelbe Krystalle. Schmilzt gegen 142°; schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich in Alkohol (Peeters, *R.* 20, 265). — Pikrat des Amino-isopropylmercaptans (Bd. IV, S. 290) $C_3H_9NS + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln oder Pyramiden (aus Alkohol). F: 143—144° (Zers.) (Gabriel, Leupold, *B.* 31, 2838). — Pikrat des Bis-[aminoisopropyl]-disulfids (Bd. IV, S. 290) $C_6H_{16}N_2S_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 162—163° (Ga., Leu., *B.* 31, 2839). — Pikrat des symm. Diamino-isopropylalkohols (Bd. IV, S. 290) $C_3H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 230° (Zers.) (Gödeckemeyer, *B.* 21, 2691). — Pikrat des β-Oxy-butylamins (Bd. IV, S. 292). Gelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 130° (Tordoir, *C.* 1902 I, 716). — Pikrat des β-Äthoxy-butylamins (Bd. IV, S. 292) $C_6H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 156° (Bookman, *B.* 28, 3113), 142° (Luchmann, *B.* 29, 1428 Anm.). — Pikrat des Bis-[β-äthoxy-butyl]-amins (Bd. IV, S. 292). Gelbe Krystalle. F: 83—85° (Boo., *B.* 28, 3117). — Pikrat des Trimethyl-diacetonalkammonium-hydroxyds (Bd. IV, S. 297) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 141—143° (Kohn, *M.* 25, 145). — Pikrat des 4-Amino-2.4-dimethyl-pentanols-(2) (Bd. IV, S. 299) $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Trikline (Bruckmoser, *M.* 28, 1051) Krystalle (aus Alkohol). F: 153—155,5° (Kohn, *M.* 28, 1051). — Pikrat des Triäthyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 303) $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Grüngelbe Säulen (aus Alkohol). F: 114°; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Bienenthal, *B.* 33, 3501). — Pikrat des Tripropyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 303) $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_3H_7)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Säulen. F: 79—80° (Bie.). — Pikrat des Arabinamins (Bd. IV, S. 304) $C_5H_{13}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 144—145° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Roux, *C. r.* 136, 1080; *A. ch.* [8] 1, 168). — Pikrat des Glykamins (Bd. IV, S. 305) $C_6H_{15}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 137° (Zers.); fast unlöslich in Alkohol (Roux, *C. r.* 134, 292; *A. ch.* [8] 1, 93). — Pikrat des Galaktamins (Bd. IV, S. 306) $C_6H_{15}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol (Roux, *C. r.* 135, 692, *A. ch.* [8] 1, 137).

Pikrat des Aminoacetals (Bd. IV, S. 308). Gelbe Nadeln. F: 142—143°; schwer löslich (Wohl, Marckwald, *B.* 22, 568). — Pikrat des Dimethylamino-acetaldehyds (Bd. IV, S. 308) $C_4H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Blättchen. F: 96°; löslich in absol. Alkohol; schwer löslich in Wasser, Äther (Stoermer, Prall, *B.* 30, 1514). — Pikrat des Dimethylamino-acetals (Bd. IV, S. 308) $C_8H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 80°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Stoermer, Prall, *B.* 30, 1514). — Pikrat des Methyläthylamino-acetals (Bd. IV, S. 309) $C_9H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätt-

chen. F: 89°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther (St., P., *B.* **30**, 1507). — Pikrat des Diäthylamino-acetaldehyds (Bd. IV, S. 309) $C_8H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Schuppen. F: 104°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Äther, Benzol (St., P., *B.* **30**, 1507). — Pikrat des Diäthylamino-acetals (Bd. IV, S. 309) $C_{10}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 97°; ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin (St., P., *B.* **30**, 1506). — Pikrat des Triäthyl-äthylal-ammoniumhydroxyds (Bd. IV, S. 309) $OHC\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystallinisch. F: 204°; löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Wasser, Benzol, Petroläther (St., P., *B.* **30**, 1508). — Pikrat des Methylpropylamino-acetals (Bd. IV, S. 310) $C_{10}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 93°; löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Wasser (St., P., *B.* **30**, 1513). — Pikrat des Dipropylamino-acetaldehyds (Bd. IV, S. 310) $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 86°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser (St., P., *B.* **30**, 1511). — Pikrat des Dipropylamino-acetals (Bd. IV, S. 310) $C_{12}H_{27}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 47°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser (St., P., *B.* **30**, 1510). — Pikrat des d-α-Amino-propionacetals (Bd. IV, S. 312) $C_7H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus heißem Benzol). Sintert bei 82°, schmilzt bei 86° (korr.) vollständig; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Petroläther (E. Fischer, Kametaka, *A.* **365**, 9). — Verbindung von Natriumpikrat mit dem Pikrat des Aminoacetons (Bd. IV, S. 314) $C_3H_7ON + C_6H_3O_7N + NaC_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Säulen (aus Wasser). Wird bei 100° allmählich wasserfrei; F: 171—173° (Gabriel, Pinkus, *B.* **26**, 2201). — Pikrat des α.α'-Diamino-acetons (Bd. IV, S. 318) $C_3H_8ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 180°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in kaltem Wasser (Kalischer, *B.* **28**, 1521; vgl. Rügheimer, Mischel, *B.* **25**, 1564). — Pikrat des Methyl-[β-amino-äthyl]-ketons (Bd. IV, S. 319). Citronengelbe Krystalle. Sintert von 125° an, schmilzt bei 129—130° (Ga., Colman, *B.* **42**, 1246). — Pikrat des Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-ketons (Bd. IV, S. 320) $C_9H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 78° (Blaise, Maire, *Bl.* [4] **3**, 545). — Pikrat des Äthyl-[α-amino-äthyl-ketons] (Bd. IV, S. 320) $C_5H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 132° (Jänecke, *B.* **32**, 1096). — Verbindung von Natriumpikrat mit dem Pikrat des Methyl-[α-amino-butyl]-ketons (Bd. IV, S. 321) $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3 + NaC_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; F: 118° bis 119° (Künne, *B.* **28**, 2041). — Pikrat des Methyl-[δ-dimethylamino-butyl]-ketons (Bd. IV, S. 321) $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 99—100°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Äther (Lipp, *A.* **289**, 252). — Pikrat des Diacetonamins (Bd. IV, S. 322) $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (Ssokolow, Latschinow, *B.* **7**, 1386). — Pikrat des Diacetonamin-oxims (Bd. IV, S. 323). Citronengelbe Täfelchen (Kohn, *B.* **34**, 793). — Pikrat des N-Methyl-diacetonamins (Bd. IV, S. 323) Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther; verpufft beim Erhitzen (Götschmann, *A.* **197**, 46). — Pikrat des N-Äthyl-diacetonamins (Bd. IV, S. 324) $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Blaßgelbe Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Eppinger, *A.* **204**, 59). — Pikrat des Methyl-[ε-amino-amyl]-ketons (Bd. IV, S. 324) $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Rechteckige Nadeln oder Blättchen. Sintert bei ca. 77°, schmilzt klar bei 79—80° (Gabriel, *B.* **42**, 1255). — Pikrat des Methyl-[α-amino-hexyl]-ketons (Bd. IV, S. 325) $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 80° weich und schmilzt bei 85° (Behr-Bregowski, *B.* **30**, 1516). — Pikrat des Methyl-[α-amino-isohexyl]-ketons (Bd. IV, S. 325) $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129° (Behr-Br., *B.* **30**, 1519).

Pikrat des Glycins (Bd. IV, S. 333) $C_2H_5O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Schwach gelbe Blättchen. F: 190° (Levene, *C.* **1906** I, 1779). — Pikrat des Glycinäthylesters (Bd. IV, S. 340). Prismen (aus Wasser). F: 157° (korr.) (E. Fischer, *C.* **1901** I, 169; *B.* **34**, 437). — Pikrat des Glycylaminoacetals (Bd. IV, S. 344). Gelbe Nadeln (aus Essigester) (E. F., *C.* **1908** II, 315; *B.* **41**, 2874). — Pikrat des Diglycinamids (Bd. IV, S. 344) $C_4H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 231° (unkorr.) (Bergell, Feigl, *H.* **54**, 271). — Pikrat des Aminoacetonitrils (Bd. IV, S. 344) $C_2H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 165°, schwärzt sich bei 185° und sintert gegen 190° zusammen (Klages, *B.* **36**, 1512). — Pikrat der Aminoacethydroxamsäure (Bd. IV, S. 344) $C_2H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. F: 108° (Zers.) (Angeli, Marchetti, *R. A. L.* [5] **17** II, 365). — Pikrat des Sarkosinäthylesters (Bd. IV, S. 346). Nadeln (aus Wasser). F: 149,5° (korr.) (E. Fischer, *B.* **34**, 452). — Pikrat des Diäthylaminoessigsäure-hydroxymethylats (Bd. IV, S. 351) $HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln. F: 153° bis 154° (Klages, Margolinsky, *B.* **36**, 4190). — Pikrat des Diäthylamino-acetonitril-hydroxymethylats (Bd. IV, S. 351) $NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3 + H_2O$.

Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 166—168° (KL., MAR., *B.* **36**, 4189). — Pikrat des Diäthyl-amino-acetonitril-hydroxyäthylats (Bd. IV, S. 352) $NC\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 193° (KL., MAR., *B.* **36**, 4190). — Pikrat des Dipropyl-aminoessigsäure-hydroxypropylats (Bd. IV, S. 353) $HO_2C\cdot CH_2\cdot N(C_3H_7)_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 237). — Pikrat der Guanidinoessigsäure (Bd. IV, S. 359) $C_3H_7O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 199° bis 200° (Zers.) (JAFFÉ, *H.* **48**, 437); F: ca. 202° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 491). — Pikrat einer dimolekularen Guanidinoessigsäure (?) $C_6H_{14}O_4N_6 + C_6H_3O_7N_3$ s. bei Guanylharnstoff, Bd. III, S. 91. — Pikrat des Triglycylglycin-äthylesters (Bd. IV, S. 377) $C_{10}H_{18}O_5N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Anisotrope Prismen. F: 189° (CURTIUS, *B.* **37**, 1294). — Pikrat des Triglycylglycin-amids (Bd. IV, S. 377). Orangerote Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 240° (Zers.) (E. FISCHER, *B.* **40**, 3713). — Pikrat des dl-Alanin-äthyl-esters (Bd. IV, S. 390). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 171° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser (E. F., *B.* **34**, 443). — Pikrat des dl-Alanin-amids (Bd. IV, S. 390) $C_3H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 199,5° (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 79). — Pikrat des dl-Alanin-nitrils (Bd. IV, S. 391) $C_3H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 140° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [3] **26**, 1191). — Pikrat des Diäthyl-dl-alanin-nitrils (Bd. IV, S. 393). F: 102° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 196; KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4089). — Pikrat des β-Amino-propionsäure-amids (Bd. IV, S. 403) $C_3H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 81). — Pikrat der dl-$\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure (Bd. IV, S. 406) $C_3H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen oder Prismen. Zersetzt sich gegen 200°; schwer löslich in Alkohol, löst sich bei 10° in 145 Tln. Wasser (KLEBS, *H.* **16**, 328). — Pikrat der α-Amino-β-guanidino-propionsäure (Bd. IV, S. 407) $C_4H_{10}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 200° (WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* **59**, 154). — Pikrat des „Diaminopropionsäure-dipeptids" (Bd. IV, S. 407) $C_6H_{14}O_3N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt unscharf bei 222° (korr.) (Zers.); sehr wenig löslich in Wasser und absol. Alkohol (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4179). — Pikrat des „Diaminopropionsäuredipeptid-methylesters" (Bd. IV, S. 407) $C_7H_{16}O_3N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystallmasse. Schmilzt zwischen 200° und 210° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser, sonst schwer löslich (E. F., SU., *C.* **1905** I, 354; *B.* **38**, 4177). — Pikrat des dl-α-Amino-buttersäure-äthylesters (Bd. IV, S. 408). Prismen (aus Wasser). F: 127° (korr.) (E. F., *B.* **34**, 443). — Pikrat der $\alpha.\beta$-Diamino-buttersäure (Bd. IV, S. 414) $C_4H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Hygroskopisch; zersetzt sich gegen 90° (NEUBERG, *C.* **1906** II, 766). — Pikrat des α-Amino-n-valeriansäure-äthylesters (Bd. IV, S. 417). Krystalle (aus Wasser). F: 115,6° (korr.) (SLIMMER, *B.* **35**, 404). — Pikrat des δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxy-methylats (Bd. IV, S. 419). Prismen (aus Wasser). F: 158—159° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 1856). — Pikrate des d-Ornithins (Bd. IV, S. 420). $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert aus heißem Wasser in sternförmig vereinigten Prismen, bei langsamem Verdunsten einer verd. Lösung in tafelförmigen Krystallen (SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **34**, 132). — $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 198—199° (RIESSER, *H.* **46**, 239). — Pikrat des d-Arginins (Bd. IV, S. 420) $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (SCHULZE, STEIGER, *H.* **11**, 56). F: 205—206°; 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,49 Tle. (RI., *H.* **46**, 216); ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (SCH., ST.). — Pikrat des l-Arginins (Bd. IV, S. 424) $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 205°; 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,49 Tle. (RI., *H.* **49**, 234). — Pikrate des dl-Ornithins (Bd. IV, S. 424). $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Plättchen. F: 183—184° (Zers.) (RI., *H.* **49**, 241). — $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 1^1/_2H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 195°; ziemlich schwer löslich in Wasser (WEISS, *H.* **56**, 501). — Pikrat des dl-Arginins (Bd. IV, S. 424) $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 200—201°; 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,22 Tle. (RI., *H.* **46**, 224). — Pikrate einer x.x-Diamino-n-valeriansäure (Bd. IV, S. 425). $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 185° (korr.) (E. FISCHER, RASKE, *B.* **38**, 3609). — $C_5H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Bläht sich bei 130° auf, schmilzt zwischen 160° und 170° (E. F., R.). — Pikrat des dl-α-Amino-methyläthylessigsäure-äthylesters (Bd. IV, S. 426). Blättchen (aus Wasser). F: 115—116° (SLIMMER, *B.* **35**, 407). — Pikrat des dl-Valin-äthylesters (Bd. IV, S. 430). Krystalle. F: 139,5° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heißem Wasser zersetzt (SL., *B.* **35**, 402). — Pikrat des dl-α-Amino-n-capronsäure-äthylesters (Bd. IV, S. 433). Prismen (aus Wasser). F: 124° (korr.) (E. F., *B.* **34**, 450). — Pikrat des d-Lysins (Bd. IV, S. 435) $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (KOSSEL, *H.* **25**, 180; **26**, 586). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 230° (E. F., WEIGERT, *B.* **35**, 3775). Die bei 21—22° gesättigte Lösung enthält 0,54% Salz (LAWROW, *H.* **28**, 398). — Pikrat des dl-Lysins (Bd. IV, S. 436) $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus

Wasser). Zersetzt sich gegen 230°; ziemlich löslich in heißem Wasser (E. F., W., *B.* **35**, 3775). — Pikrat des inakt. Lysyllysins (Bd. IV, S. 437) $C_{12}H_{26}O_3N_4 + 3C_6H_3O_7N_3 + 3H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Verliert im Vakuum bei 80° das Wasser; schmilzt wasserfrei gegen 185° (korr.); leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Benzol und Petroläther (E. F., SUZUKI, *B.* **38**, 4183). — Pikrat einer x.x-Diamino-n-capronsäure (Bd. IV, S. 437) $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185,5—186,5° (korr.) (E. F., SCHLOTTERBECK, *B.* **37**, 2360). — Pikrat des [l-Leucin]-äthylesters (Bd. IV, S. 441). Nadeln. F: 129,5° (korr.) (E. F., *B.* **34**, 446). — Pikrat des dl-Leucin-äthylesters (Bd. IV, S. 448). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 136° (korr.); ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (E. F., *B.* **34**, 445). — Pikrat des l-Asparagins (Bd. IV, S. 476) $C_4H_8O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen; löst sich bei 14,5° in 81,8 Tln. Wasser und bei 16,5° in 44,48 Tln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* **6**, 917). — Pikrat des α.α'-Diamino-sebacinsäure-diäthylesters (Bd. IV, S. 498) $C_{14}H_{28}O_4N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 198°; schwer löslich in Wasser (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 108). — Pikrat des inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylesters (Bd. IV, S. 500). Spieße. F: ca. 77—78°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3282). — Pikrat des α-Amino-acetessigsäure-äthylesters (Bd. IV, S. 524) $C_6H_{11}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. F: 129° (Bräunung) (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1141).

Pikrat des N-Methyl-hydroxylamins (Bd. IV, S. 534) $CH_5ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 128—130°; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (KJELLIN, *B.* **26**, 2383). — Pikrat des α.γ-Dioxy-β-hydroxylamino-β-methyl-propans (Bd. IV, S. 540) $C_4H_{11}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 134°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Essigester, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2058). — Pikrat des α.γ-Dioxy-β-hydroxylamino-β-oxymethyl-propans (Bd. IV, S. 541) $C_4H_{11}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 113—114°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigester, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1660). — Pikrat des δ-Oxo-β-hydroxylamino-β-methyl-pentans (Bd. IV, S. 541). Kanariengelbe Knöpfchen (aus Äther). F: 107° bis 108° (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1377). — Pikrat des Methylhydrazins (Bd. IV, S. 546). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (v. BRÜNING, *A.* **253**, 10). — Pikrat des N.N'-Dimethyl-hydrazins (Bd. IV, S. 547) $C_2H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3263). — Pikrat des N.N-Diäthyl-hydrazins (Bd. IV, S. 550). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen unter Stickstoffentwicklung (E. FISCHER, *A.* **199**, 311). — Pikrat des Semicarbazid-semicarbazons des Isoamylidenacetons (Bd. IV, S. 555). Gelbe Nadeln. F: 146° (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4767; vgl. R., KESSLER, *B.* **42**, 4510). — Pikrat des Tetramethyltetrazens (Bd. IV, S. 579) $C_4H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (RENOUF, *B.* **13**, 2173).

Pikrat des Tetrapropylstiboniumhydroxyds (Bd. IV, S. 619) $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_4Sb\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus 20%igem Alkohol). F: 67,5°; leicht löslich in Aceton, in der Wärme leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (PARTHEIL, MANNHEIM, *Ar.* **238**, 182).

Pikrat des [α.β-Dichlor-vinyl]-[4-tert.-butyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds (Bd. V, S. 417) $(C_2HCl_2)(C_{10}H_{13})I\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). F: 158° (WILLGERODT, RAMPACHER, *B.* **34**, 3677).

Pikrat des β-Phenoxy-äthylamins (Bd. VI, S. 172) $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (CHR. SCHMIDT, *B.* **22**, 3256). — Pikrat des γ-Phenoxy-propylamins (Bd. VI, S. 172) $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (LOHMANN, *B.* **24**, 2634). — Pikrat des Dimethyl-[γ-phenoxy-propyl]-amins (Bd. VI, S. 173) $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln und Blättchen. F: 118—119°; schwer löslich in kaltem Wasser (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1424). — Pikrat des ε-Phenoxy-amylamins (Bd. VI, S. 173). Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (GABRIEL, *B.* **25**, 420). — Pikrat des ζ-Phenoxy-hexylamins (Bd. VI, S. 173) $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135°; sehr leicht löslich in Alkohol (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3087). — Pikrat des ε-Phenoxy-β-methyl-amylamins (Bd. VI, S. 174) $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 106—110° (FUNK, *B.* **26**, 2572). — Pikrat des ε-Phenoxy-β-äthyl-amylamins (Bd. VI, S. 174) $C_{13}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 104—106° zu einer rotgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu gelben Blättchen erstarrt (GÜNTHER, *B.* **31**, 2139). — Pikrat des ε-Phenoxy-β-propyl-amylamins (Bd. VI, S. 174) $C_{14}H_{23}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 112° (GRANGER, *B.* **28**, 1202).

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-anisol, Pikrinsäuremethyläther, Methylpikrat $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Über Bildung aus Pikrylchlorid vgl. Bd. V, S. 274. Methylpikrat entsteht beim Erwärmen von Anisol mit Salpeter-

schwefelsäure (Cahours, *A. ch.* [3] **25**, 26; **27**, 441; *A.* **89**, 238; vgl. Buttle, Hewitt, *Soc.* **95**, 1759 Anm.). Durch kurzes Kochen von 2.4-Dinitro-anisol (S. 254) mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (Salkowski, *A.* **174**, 260; Holleman, *R.* **22**, 269). Durch 3-tägiges Kochen von Silberpikrat mit Methyljodid und Benzol (Ho., *R.* **22**, 270). Aus Pikrinsäureäthyläther und methylalkoholischem Natriummethylat (Blanksma, *C.* **1909** I, 1809). Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Vanillin (Moulin, *Bl.* [3] **29**, 279). — *Darst.* Man trägt 5 g Anissäure allmählich in eine Mischung von 40 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm rauchender Schwefelsäure (D: 1,86) ein, erwärmt zwei Stunden auf 70°, läßt abkühlen und gießt auf Eis aus (Jackson, Earle, *Am.* **29**, 104). — Farblose (Hantzsch, *B.* **39**, 1100) Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Friedländer, *Z. Kr.* **3**, 173; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 126). F: 64° (Post, Mehrtens, *B.* **8**, 1552; Ha., *B.* **39**, 1097, 3074 Anm.), 64—65° (Sa.), 68° (Meisenheimer, *A.* **323**, 242; Bu., He.). D^{20}: 1,408 (Po., Meh.); $D^{83,3}$: 1,4947 (Ho.). Löslich in Benzol und Eisessig (Ho.). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 275, 398. Absorptionsspektrum: Bu., He., *Soc.* **95**, 1758. — Wird durch Zinn und verdünnte Salzsäure bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zu einem Oxydiaminoanisol (Syst. No. 1869) reduziert (Kohner, *M.* **20**, 928). Geht beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak in 2.4.6-Trinitro-anilin über (Sa.). Zerfällt beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat (Ca., *A. ch.* [3] **25**, 26). Wird durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylat in Pikrinsäureäthyläther verwandelt (Bl.). Läßt sich mit Alkoholaten zu Additions-Verbindungen, vermutlich vom Typus $\frac{CH_3\cdot O}{Alk\cdot O}>C<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:NO_2K$ (s. u.) vereinigen (Meisenheimer, *A.* **323**, 222, 242); vermag sich unter gewissen Bedingungen auch mit 2 Mol. Natriummethylat zu verbinden (Jackson, Earle, *Am.* **29**, 102, 117). Reagiert in alkoh. Lösung leicht mit Äthylendiamin unter Bildung von N.N'-Dipikryl-äthylendiamin (Syst. No. 1671) (Jedlicka, *J. pr.* [2] **48**, 204).

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit Bariumhydroxyd $C_7H_5O_7N_3 + Ba(OH)_2 + 10\,H_2O$. *B.* Aus methylalkoholischem Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273—274) mit wäßr. Bariumhydroxyd (Jackson, Boos, *Am.* **20**, 453). — Rote Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 110°.

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit 1 Mol. Natriummethylat, „dinitrodimethoxychinolnitrosaures Natrium" $C_8H_8O_8N_3Na = C_7H_5O_7N_3 + CH_3\cdot ONa$. Konstitution wahrscheinlich $(CH_3\cdot O)_2C<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:NO_2Na$ oder $(CH_3\cdot O)_2C<\frac{C(:NO_2Na)\cdot CH}{C(NO_2)=CH}>C\cdot NO_2$; vgl. Jackson, Gazzolo, *Am.* **23**, 381; J., Earle, *Am.* **29**, 94; Meisenheimer, *A.* **323**, 221. *B.* Aus einer konz. Lösung von Pikrylchlorid in Methylalkohol und Natriummethylat (J., Boos, *Am.* **20**, 447). Scharlachrote Nadeln. Löslich in Methylalkohol unter geringer Zersetzung; schwer löslich in Benzol und in Wasser (J., B.); 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthielten bei 0° 0,4751 bezw. 0,6412 Tle. (J., E., *Am.* **29**, 106). Zersetzt sich bei etwa 165°; explodiert heftig in Berührung mit einer Flamme; wird von Säuren schnell zerlegt (J., B.). Bei Einw. von Anilin oder Hydroxylamin werden beide Methoxylgruppen entfernt unter Bildung von Pikrylanilin bezw. Pikrylhydroxylamin (J., E.). Mit Isoamylalkohol entsteht die Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3\cdot O\cdot C_5H_{11} + C_5H_{11}\cdot ONa$ (J., E.). Analog wirkt Benzylalkohol ein (J., G., *Am.* **23**, 394). — Verbindung mit 2 Mol. Natriummethylat $C_9H_{11}O_9N_3Na_2 = C_7H_5O_7N_3 + 2\,CH_3\cdot ONa$. *B.* Aus Pikrinsäuremethyläther in Benzol und Natriummethylat (J., E., *Am.* **29**, 117). Amorphes, orangefarbenes, sehr unbeständiges Pulver. Leicht löslich in Wasser. — Verbindung mit Kaliumäthylat s. Verbindung von Pikrinsäureäthyläther mit Kaliummethylat (S. 290). — Verbindung mit Natriumisoamylat s. Verbindung von Pikrinsäureisoamyläther mit Natriummethylat (S. 290).

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit Kaliumcyanid $C_9H_5O_7N_5K_2 = C_7H_5O_7N_3 + 2KCN$. *B.* Aus Pikrinsäuremethyläther in Methylalkohol und KCN (J., E., *Am.* **29**, 118). — Rötlichbraun, amorph, unbeständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit Natriummalonsäurediäthylester $C_{28}H_{38}O_{19}N_3Na_3 = C_7H_5O_7N_3 + 3\,CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und Natriummalonester in Benzol (J., G., *Am.* **23**, 387). — Braun, amorph. Schwach explosiv. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch verd. Salzsäure in die Komponenten zerlegt.

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit Natriumacetessigsäureäthylester $C_{25}H_{32}O_{16}N_3Na_3 = C_7H_5O_7N_3 + 3\,CH_3\cdot C(ONa):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und alkoholfreiem Natriumacetessigester in Benzol (J., G., *Am.* **23**, 385). — Rot, amorph. Löslich in Wasser, Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform. Wird durch Säuren in die Komponenten zerlegt.

Äthyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-phenetol, Pikrinsäureäthyläther, Äthylpikrat $C_8H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in absol. Alkohol mit 2 At.-Gew. Natrium (AUSTEN, *B.* **8**, 666; *J.* **1875**, 427) oder mit festem Ätzkali (WILLGERODT, *B.* **12**, 1277). Aus Silberpikrat und 5 Tln. C_2H_5I (STENHOUSE, MÜLLER, *Soc.* **19**, 235; *A.* **141**, 80). Aus Pikrinsäuremethyläther und siedendem alkoh. Natriumäthylat (BLANKSMA, *C.* **1909** I, 1809). — Lange, farblose (HANTZSCH, *B.* **39**, 1097) Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5°; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther, Benzol, CS_2 (ST., M.). — Wird beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat in Pikrinsäuremethyläther verwandelt (BL.). Liefert mit Kaliummethylat in Methylalkohol eine Additionsverbindung (s. u.) (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 242).

Verbindung von Pikrinsäureäthyläther mit Kaliummethylat „dinitromethoxyäthoxychinolnitrosaures Kalium" $C_9H_{10}O_8N_3K = C_8H_7O_7N_3 + CH_3\cdot OK$. Konstitution wahrscheinlich $\frac{CH_3\cdot O}{C_2H_5\cdot O}>C<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:NO_2K$ oder $\frac{CH_3\cdot O}{C_2H_5\cdot O}>C<\frac{C(:NO_2K)\cdot CH}{C(NO_2)=CH}>C\cdot NO_2$; vgl. JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 381; J., EARLE, *Am.* **29**, 94; MEISENHEIMER, *A.* **323**, 221. *B.* Aus Pikrinsäuremethyläther und äthylalkoholischem Kali oder aus Pikrinsäureäthyläther und methylalkoholischem Kali bei 5—6° (MEI., *A.* **323**, 242). Rote Nädelchen. Liefert bei der Zerlegung mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von Pikrinsäure-methyläther und -äthyläther. — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{10}H_{12}O_8N_3Na = C_8H_7O_7N_3 + C_2H_5\cdot ONa$. *B.* Entsteht beim Umkrystallisieren der entsprechenden Methylverbindung (S. 289) aus Äthylalkohol (J., BOOS, *Am.* **20**, 449). Scharlachrote Nadeln. Gibt mit Säuren Pikrinsäureäthyläther. — Verbindung mit Kaliumisobutylat s. Verbindung des Pikrinsäureisobutyläthers mit Kaliumäthylat.

aci-Trinitrophenol-äthyläther $C_8H_7O_7N_3 = OC<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:N(O)\cdot O\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 671.

[β-Jod-äthyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäure-[β-jod-äthyl]-äther, [β-Jod-äthyl]-pikrat $C_8H_6O_7N_3I = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Äthylenjodid (ANDREWS, *B.* **13**, 244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, leicht in Chloroform.

Propyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäurepropyläther, Propylpikrat $C_9H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Fast farblose Nadeln. F: 43°; leicht löslich in allen Lösungsmitteln (J., B., *Am.* **20**, 451). — Verbindung mit Natriumpropylat $C_{12}H_{16}O_8N_3Na = C_9H_9O_7N_3 + C_3H_7\cdot ONa$. Zur Konstitution s. die bei der Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit Natriummethylat (S. 289) gegebenen Formeln und Zitate. *B.* Durch Vermischen einer Lösung von Pikrylchlorid in Benzol mit Natriumpropylat in Propylalkohol (J., B.). Rote Nadeln. Gibt mit Säuren Pikrinsäurepropyläther.

Isobutyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäureisobutyläther, Isobutylpikrat $C_{10}H_{11}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Silberpikrat und Isobutyljodid erst unter Kühlung, dann in der Wärme (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 242). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53—54°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Verbindung mit Kaliumäthylat, „dinitroäthoxyisobutyloxychinolnitrosaures Kalium" $C_{12}H_{16}O_8N_3K = C_{10}H_{11}O_7N_3 + C_2H_5\cdot OK$. Konstitution wahrscheinlich $\frac{C_4H_9\cdot O}{C_2H_5\cdot O}>C<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:NO_2K$ oder $\frac{C_4H_9\cdot O}{C_2H_5\cdot O}>C<\frac{C(:NO_2K)\cdot CH}{C(NO_2)=CH}>C\cdot NO_2$. *B.* Aus Pikrinsäureäthyläther und isobutylalkoholischem Kali, sowie aus Pikrinsäureisobutyläther und äthylalkoholischem Kali (MEI., *A.* **323**, 245). Bei der Zerlegung mit Schwefelsäure entsteht Isobutylpikrat, neben viel Äthylpikrat.

Isoamyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäureisoamyläther, Isoamylpikrat $C_{11}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Fast farblose Platten aus Alkohol. F: 68—69° (J., B., *Am.* **20**, 452). — Verbindung mit Natriummethylat, „dinitromethoxyisoamyloxychinolnitrosaures Natrium" $C_{12}H_{16}O_8N_3Na = C_{11}H_{13}O_7N_3 + CH_3\cdot ONa$. Konstitution wahrscheinlich $\frac{C_5H_{11}\cdot O}{CH_3\cdot O}>C<\frac{C(NO_2):CH}{C(NO_2):CH}>C:NO_2Na$ oder $\frac{C_5H_{11}\cdot O}{CH_3\cdot O}>C<\frac{C(:NO_2Na)\cdot CH}{C(NO_2)=CH}>C\cdot NO_2$; vgl.: JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 381; J., EARLE, *Am.* **29**, 94; MEISENHEIMER, *A.* **323**, 221. *B.* Aus Pikrinsäuremethyläther in wasserfreiem Benzol und Natriumisoamylat (J., EARLE, *Am.* **29**, 105). Karminrotes Pulver, das zuweilen in Prismen krystallisiert. Beständig im Vakuum und für einige Stunden auch an der Luft; die Lösung in Eiswasser zersetzt sich bald; wird von verd. Säuren sofort zersetzt; 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthielten bei 0° 1,110 bezw. 1,508 Tle. (J., E.). Bei Zersetzung

mit verd. Salzsäure entstehen äquivalente Mengen Pikrinsäure-methyläther und -isoamyläther (J., E.). — Verbindung mit Natriumisoamylat, „dinitrodiisoamyloxychinolnitrosaures Natrium“ $C_{16}H_{24}O_8N_3Na = C_{11}H_{13}O_7N_3 + C_5H_{11} \cdot ONa$. Orange, amorph. 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthielten bei 0^0 0,0921 bezw. 0,0960 Tle. (J., EARLE, *Am.* **29**, 107); unlöslich in Benzol; erleidet durch manche Solvenzien Zersetzung (J., Boos, *Am.* **20**, 451).

2.4.6-Trinitro-diphenyläther, Pikrinsäurephenyläther, Phenylpikrat $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit einer Lösung von Phenolkalium in wäßr. Alkohol (WILLGERODT, *B.* **12**, 1278). Man löst 0,4 g NaOH in 1,2 g Phenol unter Zusatz von etwas Wasser und fügt langsam 2,6 g Pikrylchlorid hinzu (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 213). — Gelbliche (wahrscheinlich monokline) Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 153°; leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (J., E.). — Bei Einw. von Natriumacetessigester entsteht C-Pikryl-acetessigester (Syst. No. 1291) (J., E.).

4′-Jod-2.4.6-trinitro-diphenyläther, Pikrinsäure-[4-jod-phenyl]-äther, [4-Jod-phenyl]-pikrat $C_{12}H_6O_7N_3I = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus p-Jod-phenol in alkoh. Kalilauge und alkoh. Pikrylchlorid (WILLGERODT, WIEGAND, *B.* **42**, 3767). — Prismen (aus Eisessig). F: 136°.

4-[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-phenyljodidchlorid $C_{12}H_6O_7N_3Cl_2I = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von 4′-Jod-2.4.6-trinitro-diphenyläther (WIL., WIE., *B.* **42**, 3767). — Nadeln. Zersetzt sich bei 151°.

2.4.6.2′-Tetranitro-diphenyläther, Pikrinsäure-[2-nitro-phenyl]-äther, [2-Nitro-phenyl]-pikrat $C_{12}H_6O_9N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-phenol-Kalium mit einer alkoh. Lösung von Pikrylchlorid (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* **17**, 1766). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. — Wird durch Kochen mit Kalilauge leicht verseift.

2.4.6.4′-Tetranitro-diphenyläther, Pikrinsäure-[4-nitro-phenyl]-äther, [4-Nitro-phenyl]-pikrat $C_{12}H_6O_9N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus alkoh. Pikrylchlorid und p-Nitro-phenol-Kalium (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* **17**, 1766). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwieriger in Äther, Ligroin.

4′-Brom-2.4.6.2′-tetranitro-diphenyläther, Pikrinsäure-[4-brom-2-nitro-phenyl]-äther, [4-Brom-2-nitro-phenyl]-pikrat $C_{12}H_5O_9N_4Br = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenol-Natrium und Pikrylchlorid in heißem Alkohol (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 215). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). Wahrscheinlich monoklin. F: 232°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird an der Luft braun.

[x.x-Dinitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäure-[x.x-dinitro-phenyl]-äther, [x.x-Dinitro-phenyl]-pikrat $C_{12}H_5O_{11}N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Behandeln von Phenylpikrat oder Nitrophenylpikrat mit einem Gemisch von je 5 Tln. konz. Salpetersäure und Schwefelsäure (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 81970; *Frdl.* **4**, 35). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

Essigsäure-[2.4.6-trinitro-phenyl]-ester, Pikrylacetat $C_8H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Pikrinsäure mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid (TOMMASI, DAVID, *C. r.* **77**, 207; *A.* **169**, 167). — Farblose (HANTZSCH, *B.* **39**, 1097) Krystalle (aus absol. Äther). F: 75—76°; entwickelt bei 120° Essigsäure; leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther (T., D.). — Liefert bei der Einw. von Diazomethan „Pyrazolindimethylenpikrylacetat“ und „Trimethylenpikrylacetat“ (diese Verbindungen s. bei Diazomethan, Syst. No. 3461) (HEINKE, *B.* **31**, 1400; v. PECHMANN, *B.* **33**, 629).

2.4.6-Trinitro-phenoxyessigsäure-äthylester, Pikrylätherglykolsäure-äthylester $C_{10}H_9O_9N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt Pikrinsäure unter Kühlung in 2 Mol.-Gew. Diazoessigester ein, setzt Alkohol und noch etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure hinzu und erwärmt (BUCHNER, *B.* **27**, 3250). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 102°. — Wird von verd. Kalilauge schon in der Kälte bei längerem Stehen zersetzt. Mit Hydrazinhydrat entsteht Pikrylhydrazin.

2.4.6-Trinitro-phenylwasserstoffsuperoxyd, Pikrylhydroperoxyd $C_6H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot OH$. — Natriumsalz, 2.4.6-Trinitro-phenyl-natriumsuperoxyd $NaC_6H_2O_8N_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Pikrylchlorid und Natriumsuperoxyd mit Wasser bis zur vollständigen Lösung (VOSWINKEL, D. R. P. 96855; *C.* **1898** II, 160). Luftbeständige rotbraune Krystalle (meist vierseitige Prismen). F: 154°. Löst sich in Wasser zu einer neutralen rotbraunen Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack. 100 Tle. Wasser lösen 8,87 Tle. bei 15,5°. In absol. Alkohol im Verhältnis von 1 : 40 löslich;

fast unlöslich in Äther. Explosiv; zersetzt sich schon unterhalb des Schmelzpunktes. Beim Ansäuern einer mäßig konz. Lösung des Superoxydes mit Salzsäure scheidet sich sofort Pikrinsäure ab; erhitzt man die Flüssigkeit, so tritt Chlorgeruch auf.

3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlorphenol durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (TIJMSTRA Bz., *R.* **21**, 293). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 119° (TIJ.). — Liefert, mit Sodalösung gekocht, 2.4.6-Trinitroresorcin; $NaO \cdot CH_3$ und $NaO \cdot C_2H_5$ reagieren unter Bildung von 2.4.6-Trinitro-resorcinmonomethyl- bezw. -monoäthyläther (BLANKSMA, *R.* **21**, 257). Alkoh. Ammoniak liefert 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol, entsprechend reagieren Methylamin, Äthylamin, Anilin (BL.).

Methyl-[3-chlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_4O_7N_3Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Chlor-2-nitro-anisol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **21**, 323). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (BL., *R.* **21**, 323). — Bei der Einw. von methylalkoholischem Natriummethylat entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther (BL., *R.* **21**, 324), analog mit alkoh. Natriumäthylat 2.4.6-Trinitro-resorcin-diäthyläther (BL., *C.* **1909 I**, 1809). Mit alkoh. Ammoniak entsteht 2.4.6-Trinitro-phenylendiamin-(1.3); entsprechend verläuft die Reaktion mit Methylamin; mit alkoh. Anilin entsteht jedoch 2.4.6-Trinitro-3-anilino-anisol (BL., *R.* **21**, 324).

Äthyl-[3-chlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenetol $C_8H_6O_7N_3Cl = (O_2N)_3 \cdot C_6HCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-anisol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **21**, 325). — Farblose Krystalle. F: 51° (BL., *R.* **21**, 325). — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat 2.4.6-Trinitro-resorcindimethyläther; setzt man in der Kälte allmählich genau 1 Mol.-Gew. methylalkoholisches $NaO \cdot CH_3$ hinzu, so entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-methyläthyläther (BL., *C.* **1909 I**, **1809**).

3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenol $C_6HO_7N_3Cl_2 = (O_2N)_3C_6Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 3.5-Dichlor-phenol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 36). — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder CCl_4). F: 135°. Färbt sich mit Wasser oder Alkohol gelb. Färbt organische Gewebe gelb. — Explosiv. Beim Behandeln mit Sodalösung entsteht Trinitrophloroglucin. Mit alkoh. Ammoniak bezw. Anilin entsteht 2.4.6-Trinitro-3.5-diamino-phenol bezw. 2.4.6-Trinitro-3.5-dianilino-phenol. — Schmeckt bitter.

Methyl-[3.5-dichlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_3O_7N_3Cl_2 = (O_2N)_3C_6Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man löst 3.5-Dichlor-anisol unter Kühlung in einer Mischung von Salpetersäure (D: 1,52) + konz. Schwefelsäure und erwärmt dann auf 100° (BLANKSMA, *R.* **27**, 39). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). — Mit Methylamin in alkoh. Lösung entsteht bei 165° 2.4.6-Trinitro-1.3.5-tris-methylamino-benzol.

3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Brom-phenol mit Salpeterschwefelsäure (TIJMSTRA Bz., *R.* **21**, 293). — Gelb. F: 144°.

Methyl-[3-brom-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3-Brom-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_4O_7N_3Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-2-nitro-anisol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **23**, 121). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 97°. — Liefert mit Ammoniak 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol; reagiert entsprechend mit Methylamin und mit Anilin.

3.5-Dibrom-2.4.6-trinitro-phenol $C_6HO_7N_3Br_2 = (O_2N)_3C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 3.5-Dibrom-phenol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 37). — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder CCl_4). F: 173°. Färbt sich mit Alkohol oder Wasser gelb. — Explosiv. Verhält sich gegen Soda, Ammoniak, Anilin wie 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitrophenol. — Schmeckt bitter.

Methyl-[3.5-dibrom-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_3O_7N_3Br_2 = (O_2N)_3C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog wie 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-anisol (BL., *R.* **27**, 40). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. — Mit Methylamin in alkoh. Lösung entsteht bei 165° 2.4.6-Trinitro-1.3.5-tris-methylamino-benzol.

2.3.4.6-Tetranitro-phenol $C_6H_2O_9N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von m-Nitro-phenol mit Salpeterschwefelsäure erst unter Kühlung, dann bei 50° (BLANKSMA, *R.* **21**, 256). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 140°; zersetzt sich bei höherer Temperatur allmählich unter Gasentwicklung. — Die in Stellung 3 befindliche NO_2-Gruppe ist beweglich. Kochen mit Wasser führt unter Entwicklung nitroser Gase zur Bildung von 2.4.6-Trinitro-resorcin. $NaO \cdot CH_3$ und $NaO \cdot C_2H_5$ reagieren unter Bildung der entsprechenden 2.4.6-Trinitro-resorcinäther. Alkoh. Ammoniak liefert 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol.

Methyl-[2.3.5.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetranitro-anisol $C_7H_4O_9N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5-Trinitro-anisol oder 3.5-Dinitro-anisol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **23**, 114, 116). — Scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol zuerst in farblosen warzenartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 154°, später in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 112° ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird die bei 112° schmelzende Modifikation in die vom Schmelzpunkt 154° verwandelt; letztere krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol.-Gew. C_6H_6, das bei 100° entweicht. — Gibt mit Natriummethylat Dinitrophloroglucintrimethyläther, mit Anilin 2.6-Dinitro-3.5-dianilino-anisol.

Äthyl-[2.3.5.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetranitro-phenetol $C_8H_6O_9N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-phenetol und Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade (BLANKSMA, *R.* **24**, 42). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat Dinitrophloroglncintriäthyläther.

x.x.x.x-Tetranitro-phenol $C_6H_2O_9N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Dichinoyltrioxim (Syst. No. 716) mit verd. Salpetersäure (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 184). — Goldgelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer (aus Essigester). Schmilzt bei 130° (zuweilen unter Explosion). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Essigester, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Ist ebenso wie seine Salze, sehr explosiv. — Wird von freien Alkalihydraten und Carbonaten zersetzt. Färbt Wolle und Seide intensiv rötlichgelb. — $NaC_6HO_9N_4$. Rotgelbe Nadeln. — $AgC_6HO_9N_4$. Rotgelbe Kryställchen. — $Ba(C_6HO_9N_4)_2$. Gelbe Prismen.

5-Chlor-2.3.4.6-tetranitro-phenol $C_6HO_9N_4Cl = (O_2N)_4C_6Cl \cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-3-nitro-phenol durch Salpeterschwefelsäure erst unter Kühlung, dann bei 50° (BLANKSMA, *R.* **27**, 36). — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder CCl_4). F: 147°. Färbt sich mit Wasser oder Alkohol gelb. — Explosiv. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Trinitrophloroglucin. Mit alkoh. Ammoniak bezw. Anilin entsteht 2.4.6-Trinitro-3.5-diamino- bezw. -dianilino-phenol. — Schmeckt bitter.

5-Brom-2.3.4.6-tetranitro-phenol $C_6HO_9N_4Br = (O_2N)_4C_6Br \cdot OH$. *B.* Analog wie beim 5-Chlor-2.3.4.6-tetranitro-phenol (BL., *R.* **27**, 36). — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder CCl_4). F: 157°. Färbt sich mit Wasser oder Alkohol gelb. — Explosiv. Reagiert mit Soda, Ammoniak, Anilin wie 5-Chlor-2.3.4.6-tetranitro-phenol. — Schmeckt bitter.

Pentanitro-phenol $C_6HO_{11}N_5 = (O_2N)_5C \cdot OH$. *B.* Durch langsames Eintragen von 3.5-Dinitro-phenol in gekühlte Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **21**, 261). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 190° (Zers.). — Die Nitrogruppen in Stellung 3 und 5 sind beweglich. Beim Kochen mit Wasser entsteht Trinitrophloroglucin. $NaO \cdot CH_3$ und $NaO \cdot C_2H_5$ reagieren unter Bildung der entsprechenden Trinitro-phloroglucinäther. Alkoh. Ammoniak führt in 2.4.6-Trinitro-3.5-diamino-phenol über.

g) Azido-Derivate des Phenols.

2-Azido-phenol, o-Oxy-diazobenzolimid $C_6H_5ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man diazotiert 40 g salzsaures o-Amino-phenol in 300 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure mit 20 g $NaNO_2$ in 100 ccm Wasser, gibt zur eiskalten Lösung 25 g salzsaures Hydroxylamin in 50 ccm Wasser und gießt die Mischung sofort zu 500 g Soda in 1500 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1352). — Farblose Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich bei 120—130° dunkel und detoniert bei 140—150° lebhaft. Mit Wasserdampf unter Zers. flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, schwer in Wasser, Chloroform, Petroläther, Äther, Benzol; läßt sich aus Nitromethan umkrystallisieren. — Schwefelsäure zersetzt lebhaft. Ammoniakalische Silberlösung oxydiert beim Erwärmen. Salpetrige Säure erzeugt eine Nitroverbindung [gelbe Nadeln (aus Petroläther), F: ca. 45°]. $FeCl_3$ gibt eine blaue Farbe, die schnell in rot übergeht, worauf allmählich ein schwarzer Niederschlag entsteht. — $NaC_6H_4ON_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Weiße Nadeln. Färbt sich beim Liegen bei Lichtabschluß schwach gelblich; explodiert beim Erhitzen.

Methyl-[2-azido-phenyl]-äther, o-Azido-anisol, o-Methoxy-diazobenzolimid $C_7H_7ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Methoxy-benzoldiazoniumperbromid und Ammoniak (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). — Gelbliches Öl.

3-Azido-phenol, m-Oxy-diazobenzolimid $C_6H_5ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem m-Amino-phenol mittels salzsauren Hydroxylamins und Sodalösung, analog der

Bildung des 2-Azido-phenols (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1357). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 36,6°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther. — Beständig beim Kochen mit Alkali. Wird durch Licht zersetzt. H_2SO_4 bewirkt lebhafte Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung wird durch ammoniakalische Bleiacetatlösung farblos gefällt. $FeCl_3$ gibt eine beständige violette Färbung.

4-Azido-phenol, p-Oxy-diazobenzolimid $C_6H_5ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man diazotiert 30 g salzsaures p-Amino-phenol, gelöst in 200 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure, bei 0° mit 15 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser, fügt 20 g salzsaures Hydroxylamin in 50 ccm Wasser hinzu und gießt die Mischung sofort in eine kalte Lösung von 150 g Soda in 1200 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 859, 1350). — Farbloses Öl. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt wieder bei ca. 20°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Wasser. Beginnt unter 0,5—1 mm Druck bei 150°, Gas zu entwickeln und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Explosion. $SnCl_2$ reduziert zu p-Amino-phenol und NH_3. Beim Kochen mit überschüssiger wäßr. Kalilauge entsteht Stickstoffwasserstoffsäure. Mit salpetriger Säure entsteht 2-Nitro-4-azido-phenol. $FeCl_3$ färbt rot. — $KC_6H_4ON_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Farblose Tafeln (aus Alkohol + Äther). Farblos löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Königswasser in Chloranil übergeführt. Verwandelt sich beim Erwärmen in Alkohol in ein blaues Isomeres.

Methyl-[4-azido-phenyl]-äther, p-**Azido-anisol, p-Methoxy-diazobenzolimid** $C_7H_7ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Methoxy-benzoldiazoniumperbromid und Ammoniak (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). Aus „p-Methoxy-benzoldiazo-pseudosemicarbazinocampher" $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH - N \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C(OH) \cdot NH \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3635) durch Erwärmen mit wäßr. Alkali (FORSTER, *Soc.* **89**, 238; FO., FIERZ, *Soc.* **91**, 862). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 36° (R., v. M.), 35° (FO., FI.). — Zersetzt sich bei 150° unter 20 mm Druck (FO., FI.). Riecht nach Anis.

Äthyl-[4-azido-phenyl]-äther, p-Azido-phenetol, p-Äthoxy-diazobenzolimid $C_8H_9ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Gibt mit Methylmagnesiumjodid Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-triazen $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$; reagiert entsprechend mit Phenylmagnesiumbromid DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397, 2399).

Methyl-[4-nitro-2-azido-phenyl]-äther, 4-Nitro-2-azido-anisol, 5-Nitro-2-methoxy-diazobenzolimid $C_7H_6O_3N_4 = N_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln von Bittermandelgeruch (GRIESS, *J.* **1866**, 459; *Soc.* **20**, 88).

2-Nitro-4-azido-phenol, 3-Nitro-4-oxy-diazobenzolimid $C_6H_4O_3N_4 = N_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man löst 5 g farbloses 4-Azido-phenol-Kalium (s. o.) in 200 ccm Wasser, versetzt mit 15 ccm Salzsäure und darauf mit einer Lösung von 4 g $NaNO_2$ unter Eiskühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 864). Aus 4-Azido-phenol in Äther mittels Nitrosylchlorids in Eisessig (FO., FI.). Aus salzsaurem 4-Oxy-phenylhydrazin in 5%iger Salzsäure mit $NaNO_2$ unter Kühlung (FO., FI.). — Rötlich-orangefarbene Prismen (aus Alkohol oder Petroleum). F: 91°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser. — Lichtempfindlich. Schwefelammonium reduziert in alkoh. Lösung zu 2-Nitro-4-amino-phenol.

h) „Phosphino"-Derivate usw. des Phenols.

„4-Phosphino-anisol" $C_7H_7O_3P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PO_2$ s. bei 4-Methoxy-phenylphosphinsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$, Syst. No. 2294.

4-Oxy-phenylarsenmonoxyd $C_6H_5O_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ s. bei 4-Oxy-phenylarsinigsäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$, Syst. No. 2318.

4-Methoxy-phenylarsendioxyd $C_7H_7O_3As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$ s. bei 4-Methoxy-phenylarsinsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, Syst. No. 2323.

Schwefelanalogon des Phenols und seine Derivate.

Sulfhydrylbenzol, Thiophenol, Phenylmercaptan $C_6H_6S = C_6H_5 \cdot SH$. *B.* Entsteht neben Diphenylsulfid und Thianthren $C_6H_4<\begin{matrix}S\\S\end{matrix}>C_6H_4$ durch Kochen eines Gemisches von Benzol und Aluminiumchlorid mit Schwefel (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 437; vgl. BOESEKEN, *R.* **24**, 213) oder mit Schwefelchlorid SCl_2 (FRIE., CR., *A. ch.* [6] **1**, 630) und Zersetzung des Produktes mit Wasser. Thiophenol wird neben Diphenylsulfid und Thianthren erhalten, wenn man Zinkstaub zu einem heißen Gemisch von Benzol und Schwefelchlorür S_2Cl_2 gibt, das Reaktionsprodukt mit siedendem Benzol auszieht und nach der Entfernung des Benzols den Rückstand destilliert (E. SCHMIDT, *B.* **11**, 1173). Entsteht neben Diphenylsulfid, Thianthren und anderen Produkten bei der Destillation von Phenol mit Phosphor-

pentasulfid (KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 194; GRAEBE, *A.* **179**, 178; vgl. GEUTHER, *A.* **221**, 57). Entsteht fast ausschließlich, wenn man allmählich in einer Wasserstoffatmosphäre unter Schütteln 0,8 At.-Gew. fein pulverisierten Schwefel zu 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in Äther gibt und das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser zersetzt (WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 406, 410; vgl. W., COSGUS, *Bl.* [3] **29**, 692; TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 761; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 11). Thiophenol wird erhalten aus Diphenyldisulfid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure bezw. Schwefelsäure (VOGT, *A.* **119**, 149; OTTO, *A.* **143**, 213) oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **17**, 64; *A.* **149**, 251) oder durch Elektrolyse in wäßr.-alkoh. Kalilauge (TAB., *A. ch.* [8] **15**, 49). Entsteht in Form seines Kaliumsalzes bei der Einw. von heißer alkoh. Kalilauge auf Diphenyldisulfid, neben benzolsulfinsaurem Kalium (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1637); nur Kaliumthiophenolat (neben K_2S_2) entsteht durch Einw. von alkoh. Kaliumsulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3129). Thiophenol entsteht ferner bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium, neben Benzol, Diphenylsulfid (KEK., SZ.) und Thianthren (STENHOUSE). Bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium mit KHS unter vermindertem Druck (STADLER, *B.* **17**, 2080). Aus Benzolsulfonsäurechlorid durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure (VOGT) oder mit konz. Kaliumjodidlösung (LANGMUIR, *B.* **28**, 96) oder auf elektrolytischem Wege (FICHTER, BERNOULLI, *Z. El. Ch.* **13**, 310). Man stellt zunächst aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkstaub benzolsulfinsaures Zink dar und trägt dieses unter Abkühlung in ein Gemisch von Zink und Salzsäure ein; das so erhaltene Gemisch von Thiophenol und Diphenyldisulfid führt man durch Zinkstaub in Zinkthiophenolat über (OTTO, *B.* **10**, 940). Aus Äthylxanthogensäurephenylester und alkoh. Kalilauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 187). — *Darst.* Durch Reduktion des durch Einw. von PCl_5 auf reines benzolsulfonsaures Natrium erhaltenen rohen Benzolsulfonsäurechlorids mit Zinkstaub und Salzsäure unter Kühlung (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2319; *R.* **18**, 433). Man reduziert Benzolsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub und Wasser zu benzolsulfinsaurem Zink und führt dieses durch Erwärmen mit Zinnchlorür und etwas Zinkstaub in Zinkthiophenolat über; man fügt Salzsäure in geringem Überschuß hinzu und destilliert mit Wasserdampf; die Ausbeute an Thiophenol ist fast die theoretische (WINTER, *Am.* **31**, 572). Durch Kochen einer alkoh. Lösung von Äthylxanthogensäurephenylester (S. 312) (erhältlich aus Benzoldiazoniumchlorid und Kaliumäthylxanthogenat) mit Kali (LEU.; vgl. LUSTIG, *G.* **21 I**, 213). Durch Verseifen von Dithiokohlensäure-O.S- und -S.S-diphenylester (DACCOMO, *J.* **1891**, 1603; **1892**, 1669).

Ziemlich durchdringend, aber in ganz reinem Zustande nicht lauchartig (BOURGEOIS, *R.* **18**, 435) riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 86,2°; Kp_{100}: 103,6°; Kp_{760}: 169,5° (BOU.); Kp_{750}: 168—170° (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 12); Kp_{760}: 168,3° (korr.) (WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 409). D^{24}: 1,078 (VOGT, *A.* **119**, 144). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff (VOGT; STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **17**, 63; *A.* **149**, 249). n_α^{14}: 1,5865; n_D^{14}: 1,5931; n_β^{14}: 1,6104; $n_\alpha^{23,5}$: 1,5814; $n_D^{23,5}$: 1,5879; $n_\beta^{23,5}$: 1,6048 (TAB., *A. ch.* [8] **15**, 59). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 698; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 531; in Phenol: BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] **13 II**, 181; *G.* **34 II**, 355. — Der Wasserstoff des SH-Restes kann leicht durch Metalle vertreten werden; die Salze der schweren Metalle sind in Wasser schwer löslich (VOGT). Der Säurecharakter des Thiophenols ist so ausgeprägt, daß es in alkoh. Lösung genau durch Alkali titriert werden kann (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 741).

Thiophenol geht schon beim Stehen an der Luft (STENHOUSE), besonders in alkoh.-ammoniakalischer Lösung, in Diphenyldisulfid über (VOGT); bei dieser Autoxydation tritt intermediär Wasserstoffsuperoxyd auf (ENGLER, BRONIATOWSKI, *B.* **37**, 3274). Die Umwandlung des Thiophenols in Diphenyldisulfid erfolgt auch durch Einw. von verd. Salpetersäure (VOGT; OTTO, *A.* **143**, 213), Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* **39**, 3803), Chromsäuregemisch (KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 194), Jod (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 438), Jod und Natronlauge (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 330), Bromwasser oder H_2O_2 oder bei elektrolytischer Oxydation (TAB., *A. ch.* [8] **15**, 47, 48). Beim Erhitzen mit Schwefel wird Thiophenol unter Bildung von Schwefelwasserstoff gleichfalls zu Diphenyldisulfid oxydiert (WU.); dasselbe Produkt wird erhalten beim Schütteln der alkal. Lösung von Thiophenol mit Schwefel (HOLMBERG, *A.* **359**, 83). Die Einw. von Schwefelchlorür auf Thiophenol in Schwefelkohlenstoff führt zu Diphenyltetrasulfid $(C_6H_5)_2S_4$ (OTTO, MILCH, *J. pr.* [2] **37**, 211). Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure liefert Thiophenol unter Entwicklung von SO_2 erst Diphenyldisulfid (STENHOUSE), das durch weitere Einw. der Schwefelsäure in Thianthren übergeführt wird (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1172). Diphenyldisulfid entsteht ferner neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff durch Einw. von Chlorsulfonsäure $SO_2(OH)Cl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2065) oder von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (TASKER, JONES, *Soc.* **95**, 1911), während bei der Reaktion mit Thionylchlorid $SOCl_2$, außerdem Diphenyltri- und -tetrasulfid gebildet werden (TAS., J.). Bei der Einw. von Tellurtetrachlorid auf Thiophenol wird neben HCl und freiem Tellur Diphenyldisulfid gebildet (ROHRBAECH, *A.* **315**, 13). Bei der Einw. von Nitrosyl-

chlorid auf Thiophenol entstehen Diphenyldisulfid, HCl und NO (TAS., J.). Thiophenol gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid (S. 178) und Triphenyltrithiophosphit (S. 178) (MICHAELIS, LINKE, *B.* **40**, 3420). Mit Phosphorpentachlorid liefert Thiophenol bei —15° Diphenyldisulfid, PCl_3 und HCl (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 4257). Analog verläuft die Reaktion mit PBr_5 (AUT., GEY.). Mit Phosphoroxychlorid erhält man sowohl bei 100° (TAS., J.) wie auch beim Schütteln der alkal. Lösung unter Kühlung (AUT., HILDEBRAND, *B.* **33**, 2111) Triphenyltrithiophosphat (S. 182) und Diphenyldisulfid; ersteres entsteht auch beim Kochen einer äther. Suspension von 3 Mol.-Gew. Natriumthiophenolat mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (MI., LI.). Beim Erhitzen von Thiophenol mit $PSCl_3$ auf 120—180° (MI., LI.; vgl. SCHWARZE, *J. pr.* [2] **10**, 233) oder bei der Einw. von $PSCl_3$ auf Natriumthiophenolat in Äther oder Benzol (MI., LI.) entsteht Triphenyltetrathiophosphat. Thiophenol gibt mit Aluminiumchlorid in siedender Lösung Diphenylsulfid und Thianthren, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff (DEUSS, *R.* **27**, 145). Durch Bromierung von Thiophenol in Gegenwart von $AlBr_3$ bei 0° entsteht die Verbindung $C_6H_2Br_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_2Br_3$ (S. 335) (TABOURY, *Bl.* [4] **1**, 741; *A. ch.* [8] **15**, 51). Beim Erhitzen von Thiophenol mit geschmolzenem Ätzkali entsteht Phenol (RODERBURG, *B.* **6**, 669).

Thiophenol addiert p-Menthen-(3) und Camphen unter Bildung von Verbindungen, die durch $KMnO_4$ zu Sulfonen (S. 299) oxydiert werden (POSNER, *B.* **38**, 653, 655). Beim Erhitzen von Bleithiophenolat mit Methyljodid auf 100° entsteht Methylphenylsulfid (OBERMEYER, *B.* **20**, 2926). Natriumthiophenolat liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und Jod- oder Brombenzol Diphenylsulfid (MAUTHNER, *B.* **39**, 3594). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Bleithiophenolat mit Brombenzol auf 225—230° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2318, 2320). Beim Kochen von Natriumthiophenolat mit Methylenchlorid in Alkohol entsteht Methylen-bis-phenylsulfid (S. 304) (FROMM, *A.* **253**, 161). Beim Erhitzen von Natriumthiophenolat mit 1.2-Dibrom-2-methyl-propan in Alkohol wird Diphenyldisulfid gebildet (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 299). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Natriumthiophenolat mit Chloroform erhält man Tris-phenylthio-methan (S. 309) (GABRIEL, *B.* **10**, 185). Beim Erwärmen von Natriumthiophenolat mit 1.1.2-Trichlor-äthan in Alkohol entsteht $\alpha.\alpha.\beta$-Trisphenylthio-äthan (S. 306) (OTTO, *B.* **27**, 3056). Kaliumthiophenolat reagiert mit Benzylnitrat unter Bildung von Phenylbenzylsulfid (CARLSON, *C.* **1908 I**, 934). 1 Mol. Thiophenol kondensiert sich mit 1 Mol. Chloral unter Bildung von Chloral-monophenylmercaptal (S. 305) (BAUMANN, *B.* **16**, 886). Über Kondensation mit Diketonen s. POSNER, *B.* **35**, 493. Kaliumthiophenolat gibt beim Kochen mit 1-Nitro-anthrachinon und alkoh. Kalilauge 1-Phenylthio-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901 I**, 210). Thiophenol liefert mit Ameisensäure oder deren Äthylester Trisphenylthiomethan (HOLMBERG, *B.* **40**, 1743). Mit Blausäure und Chlorwasserstoff entsteht Thioformamid-S-phenyläther; analog verläuft die Reaktion mit anderen Nitrilen (AUT., BRÜNING, *B.* **36**, 3464). Mit Acetylchlorid erhält man Thioessigsäure-S-phenylester (MICHLER, *A.* **176**, 178); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1635). Natriumthiophenolat gibt mit o-chlor-benzoesaurem Kalium und Kupferpulver bei 220—230° Phenylthiosalicylsäure (GOLDBERG, *B.* **37**, 4526). Thiophenol liefert mit Phosgen in Benzol bei 120—125° Dithiokohlensäure-S.S-diphenylester (DACCOMO, *J.* **1892**, **1669**). Verbindet sich direkt mit 1 Mol. Brenztraubensäure zu $C_6H_5 \cdot S \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$ (S. 320), bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht dagegen $(C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$ (S. 320); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylameisensäure (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1787). Acetessigester und Lävulinsäure geben bei direkter Einw. keine Additionsprodukte, kondensieren sich aber bei Gegenwart von HCl zu $(C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 320—321) bezw. $(C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 321) (ESC., BAU.). Natriumthiophenolat gibt in alkoh. Lösung mit α-Chlor-acetessigester Diphenyldisulfid und den β-Diacetbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 841) (FINGER, HEMMETER, *J. pr.* [2] **79**, 449). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Thiophenol mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf 100—110° entsteht Diphenyldisulfid (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1589). Natriumthiophenolat reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung einer sehr unbeständigen Verbindung $C_6H_5 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$, die sofort in Diphenylsulfid übergeht (ZIEGLER, *B.* **23**, 2471). Kaliumthiophenolat gibt bei 2-stdg. Erhitzen mit α-anthrachinon-sulfonsaurem Kalium 1-Phenylthio-anthrachinon (DECKER, WÜRSCH, *A.* **348**, 239).

Thiophenol erzeugt auf der Haut ein Brennen (VOGT, *A.* **119**, 144) und führt zu schweren Hautaffektionen (WEBER, *B.* **33**, 795 Anm.; DOUGHTY, *Am.* **33**, 393 Anm.). Die Dämpfe erzeugen Schwindel und Kopfweh und wirken lähmend auf die Augenlider (DOU.).

Die Lösung von Thiophenol in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen kirschrot und geht bei weiterem Erhitzen mehr in Blau über (ebenso verhält sich Diphenyldisulfid, aber nicht Äthylmercaptan und Phenylsenföl) (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **5**, 321).

Metallverbindungen des Thiophenols, Phenylmercaptide.

$NaS \cdot C_6H_5$. Krystallinisch. Löslich in Alkohol (VOGT, *A.* **119**, 145). — Kupfersalz. Blaßgelber Niederschlag (VOGT). Oxydiert sich in feuchtem Zustande an der Luft zu CuO und Diphenyldisulfid (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **17**, 63; *A.* **149**, 250). — Silber-

salz. Blaßgelber krystallinischer Niederschlag (VOGT). — $Hg(S \cdot C_6H_5)_2$. Farblose haarfeine Nädelchen (aus absol. Alkohol) (VOGT). Zersetzt sich beim Erhitzen in Quecksilber und Diphenyldisulfid (DREHER, OTTO, *A.* 154, 179). — $Hg(S \cdot C_6H_5)_2 + HgCl_2$. Blättchen (aus siedendem Alkohol) (VOGT). — $Pb(S \cdot C_6H_5)_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Wird bei ca. 120° zinnoberrot, bei 200° wieder gelb, schmilzt oberhalb 230° (VOGT) und zersetzt sich oberhalb 280° in PbS und Diphenylsulfid (STENHOUSE). — $(ON)_2Fe \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Einleiten von NO in ein Gemisch aus 28 g Eisenvitriol, 100 g Wasser, 11,8 g KOH und 6 g $C_6H_5 \cdot SH$ (HOFMANN, WIEDE, *Z. a. Ch.* 9, 302). Bei 2-tägigem Stehen eines in der Kälte bereiteten Gemisches aus 1 Mol.-Gew. $Fe_4K(NO)_7S_3 + H_2O$ und 7 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wäßr. oder alkoh. Lösung (HOFM., WIE., *Z. a. Ch.* 11, 289). Durch Eintragen von 12 g krystallisiertem Benzoldiazoniumnitrat in die äquimolekulare Menge $Fe_4K(NO)_7S_3 + H_2O$ gelöst in absol. Alkohol (HOFM., WIE., *Z. a. Ch.* 11, 290). Schwarze oder braune Blättchen. F: 179°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — Platoamminphenylmercaptid $Pt(S \cdot C_6H_5)_2 + 2NH_3$. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Verliert bei 120° alles NH_3; spaltet beim Kochen mit Salzsäure Thiophenol ab (KLASON, *J. pr.* [2] 67, 28). — Platotriäthylphosphinphenylmercaptid $Pt(S \cdot C_6H_5)_2 + 2P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Platoammintriäthylphosphinchlorür (Bd. IV, S. 583) und Thiophenol (KLA., WANSELIN, *J. pr.* [2] 67, 43). Blaßgelbe Nadeln.

Funktionelle Derivate des Thiophenols.

Methylphenylsulfid $C_7H_8S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Bleithiophenolat und Methyljodid (OBERMEYER, *B.* 20, 2926). Aus $C_6H_5 \cdot S \cdot MgBr$ (dem Produkt der Einw. von Schwefel auf Phenylmagnesiumbromid) und Methyljodid (TABOURY, *Bl.* [3] 31, 1184). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 187—188° (O.), 187—190° (T., *Bl.* [3] 31, 1184). D^{11}: 1,117; D^{25}: 1.104 (T., *A. ch.* [8] 15, 63). $n_\alpha^{15,5}$: 1,5821; $n_D^{15,5}$: 1,5886; $n_\beta^{15,5}$: 1,6054; $n_\alpha^{26,5}$: 1,5761; $n_D^{26,5}$: 1,5826; $n_\beta^{26,5}$: 1,5991 (T., *A. ch.* [8] 15, 60).

Methylphenylsulfon $C_7H_8O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat, Methyljodid in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100°; entsteht auch aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat und Methylenjodid in Alkohol bei 180° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 254). Bei längerem Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium und methylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr auf 120—130° (R. OTTO, ARTMANN, *A.* 284, 301). Phenylsulfonessigsäure und ihre Salze (R. OTTO, *B.* 18, 156, 160), sowie ihre Ester (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 430) zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von Methylphenylsulfon. — Tafeln (aus heißem Wasser). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 40, 511; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 346). F: 88° (M., P.; R. O., A.). Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester; unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien (M., P.).

Dimethylphenylsulfoniumhydroxyd, Dimethylphenylsulfinhydroxyd $C_8H_{12}OS = C_6H_5 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Bleithiophenolat und Dimethylsulfat auf 100° (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* 39, 3560). — $2C_8H_{11}S \cdot Cl + PtCl_4$. Kryställchen. F: 165—166° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser.

Äthylphenylsulfid $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumthiophenolat und Äthyljodid (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457) oder Äthylbromid (OTTO, *B.* 13, 1275). Bei der Einw. von Äthylmercaptan auf Benzoldiazoniumchlorid, neben Diäthyldisulfid (STADLER, *B.* 17, 2078). Bei der trocknen Destillation von p-äthylthio-benzolsulfonsaurem Natrium mit Salmiak (ST.). Man läßt Äthyljodid auf $C_6H_5 \cdot S \cdot MgBr$ (darstellbar aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel) einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt durch verd. Salzsäure (TABOURY, *Bl.* [3] 31, 1185). Entsteht neben Thiophenol, wenn man 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Diphenyldisulfid reagieren läßt und das Reaktionsprodukt durch Wasser zersetzt (WUYTS, *Bl.* [3] 35, 167). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{743,5}$: 204° (B.); Kp: 204° (korr.) (ST.), 204,5—205,5° (korr.) (W.). D^{10}: 1,0315 (B.); D_4^{15}: 1,024 (W.). n_α^{15}: 1,5642; n_D^{15}: 1,5701; n_β^{15}: 1,5855; $n_\alpha^{22,5}$: 1,5604; $n_D^{22,5}$: 1,5662; $n_\beta^{22,5}$: 1,5814 (TABOURY, *A. ch.* [8] 15, 60). — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung Äthylphenylsulfon (B.). Rascher erfolgt diese Oxydation, wenn man das Sulfid in warmer Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat behandelt (OTTO, *B.* 13, 1275). Einw. von Tellurtetrachlorid: ROHRBAECH, *A.* 315, 12.

Äthylphenylsulfon $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylphenylsulfid und Kaliumpermanganat (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457; OTTO, *B.* 13, 1275). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Äthylbromid (OTTO, *B.* 13, 1274). Beim Erhitzen von α-Phenylsulfonpropionsäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ mit konz. Kalilauge (OTTO, *B.* 13, 161). — Dicke Tafeln (aus Äther), Blättchen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* 19, 1230 Anm.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 349). F: 42° (B.), 41—42° (O., *B.* 18, 161). Siedet unzersetzt oberhalb 300° (O., *B.* 13, 1275). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem,

leicht in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in konz. Säuren (B.; O., *B.* **13**, 1275). Wird von nascierendem Wasserstoff nicht angegriffen (B.; O., *B.* **13**, 1275).

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon $C_8H_9O_2ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfon durch Einw. von Phosphorpentachlorid (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 197) oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (OTTO). — Sechsseitige Tafeln (aus Benzol). F: 55—56°. Reichlich löslich in siedendem Benzol und Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Wird von Zink und Salzsäure nicht verändert. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Äthylalkohol und Benzolsulfinsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Silberoxyd erzeugt [β-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfon. Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylamin (S. 322) (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 329). Mit benzolsulfinsaurem Natrium erhält man Äthylen-bis-phenylsulfon.

Propylphenylsulfon $C_9H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Phenylsulfon-buttersäure (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 998). Aus α-phenylsulfon-buttersaurem Natrium beim Erhitzen auf 110° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 334). Beim Erhitzen von α-Phenylsulfon-buttersäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 140° (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 67). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Propylbromid (R. O., W. O.). — Große Tafeln (aus Ligroin); perlmutterglänzende Blättchen oder Schüppchen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 561 Anm.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 351). F: 45° (M., P.; T., U.), 44° (R. O., W. O.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (M., P.) und Benzol, schwer in siedendem Wasser (R. O., W. O.).

[β.γ-Dichlor-propyl]-phenyl-sulfon $C_9H_{10}O_2Cl_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Allylphenylsulfon, gelöst in wenig Tetrachlorkohlenstoff, mit Chlor (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 204). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72—73°. Leicht löslich in Methylalkohol und Essigester.

[β-Brom-propyl]-phenyl-sulfon $C_9H_{11}O_2BrS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylphenylsulfon durch Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff auf 120° (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 209). — Gelbliches Öl.

[β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon $C_9H_{10}O_2Br_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. Allylphenylsulfon (OTTO, *A.* **283**, 188). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80° (O.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Wasser (O.). — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht [β.γ-Dioxy-propyl]-phenylsulfon (O.). Liefert mit alkoh. Kalilauge Benzolsulfinsäure und Propargylalkohol (O.). Beim Kochen mit einer alkoh. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium entstehen Natriumbromid, eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4S_2$ (s. bei Benzolsulfinsäure, Syst. No. 1510) und Benzolsulfonsäure, neben wenig α.β.γ-Tris-phenylsulfon-propan (O.). Liefert mit alkoh. K_2S eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_5S_4$ (?) (s. u.) (TROEGER, *C.* **1897** II, 952; T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 446). Bei der Einw. von Natriummercaptiden entstehen die Verbindungen $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SR)\cdot CH_2\cdot SR$ (T.; T., H.).

Verbindung $C_{18}H_{20}O_5S_4$ (?). *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon und alkoh. Kaliumsulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 446). — Blättchen. F: 157—158°. Löslich in Essigester, warmem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat die Verbindung $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup SO_2\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2380).

[β- oder γ-Jod-propyl]-phenyl-sulfon $C_9H_{11}O_2IS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_4I$. *B.* Aus Allylphenylsulfon und Eisessig-Jodwasserstoff bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 211). — Dunkles Öl.

Isopropylphenylsulfon $C_9H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Phenylsulfon-isobuttersäure durch Erhitzen seiner Lösung mit Kali auf 170° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 336). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Isopropylbromid (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 998 Anm. 2). — Bleibt bei —10° flüssig (O., O.).

[Dimethyläthylcarbin]-phenyl-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bromid $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_3$ mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol beim Kochen (POSNER, *B.* **38**, 651). — Prismen (aus Äther). F: 70°.

[Methylisopropylcarbin]-phenyl-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und Trimethyläthylen oder käuflichem Amylen mittels Kaliumpermanganats (POSNER, *B.* **38**, 650). — Blättchen (aus Alkohol). F: 32°. Löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol; unlöslich in Wasser.

Isoamylphenylsulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung von isoamylschwefelsaurem Kalium und benzolsulfinsaurem Natrium im geschlossenen Rohr auf 150° (OTTO, ARTMANN, *A.* **284**, 303). Aus Isoamylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (O., A.). — Tafeln. F: 37°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isopropenylphenylsulfid $C_9H_{10}S = C_6H_5\cdot S\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation der β-Phenylthio-isocrotonsäure (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1792). Durch wiederholtes Destillieren der β-Phenylthio-crotonsäure (AUTENRIETH, *A.* **254**, 232). — Flüssig. Kp: 207—208°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Allylphenylsulfon $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Allylbromid in Alkohol (OTTO, *A.* **283**, 184). — Öl. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung Thiophenol (O.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Allylalkohol und Benzolsulfinsäure (O.). Einw. von Halogenen und Halogenwasserstoffen: TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 202.

3-Phenylsulfon-p-menthan (?) $C_{16}H_{24}O_2S =$
$C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH<\begin{matrix}CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH(CH_3)\end{matrix}>CH_2$ (?). *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und p-Menthen-(3) mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **38**, 655). — Dickes Öl.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{17}$ („α-Phenylsulfondihydrocamphen"). *B.* Man lagert an Camphen HCl an und kocht das Additionsprodukt mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (POSNER, *B.* **38**, 654). — Blättchen. F: 75°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und heißem Alkohol, schwer in Wasser. Nicht identisch mit der folgenden Verbindung.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{17}$ („β-Phenylsulfondihydrocamphen"). *B.* Man lagert an Camphen Thiophenol an und oxydiert das Additionsprodukt mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 653). — Blättchen. F: 73°. Nicht identisch mit der vorhergehenden Verbindung.

Diphenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen einer Lösung von 32 g Schwefel in 240 g Benzol bei Gegenwart von 50 g Aluminiumchlorid (BOESEKEN, *R.* **24**, 217). Durch Zutröpfeln einer Lösung von 50 g Schwefelchlorür in 50 g Benzol zu einem Gemisch von 300 g Benzol und 50 g $AlCl_3$ bei 10° (BOES.). Aus einer Lösung von Schwefelchlorid in Benzol durch Einw. von $AlCl_3$ bei 0° (BOES.). Beim Erhitzen von Phenol mit Phosphorpentasulfid, neben Thiophenol und anderen Produkten (KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 194). Diphenylsulfid entsteht neben Thiophenol und Diphenyldisulfid durch Zersetzung des Reaktionsproduktes aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel mit angesäuertem Wasser (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] **29**, 690; WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 405, 408, 411). Neben p-Benzolazo-diphenyl bei der Einw. von Cupro-natrium-thiosulfat auf Benzoldiazoniumchlorid (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3969). Aus Thiophenol in viel siedendem Ligroin mittels $AlCl_3$, neben Thianthren (DEUSS, *R.* **27**, 145). Aus benzolsulfonsaurem Natrium bei der Destillation (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **14**, 353; *A.* **140**, 288) oder durch Behandeln mit Phosphorpentasulfid und dann mit Kupferpulver (SPRING; vgl. KRAFFT, *B.* **7**, 385). Durch Einw. von Alkohol auf das aus 4.4'-Diamino-diphenylsulfid und Äthylnitrit entstehende Diazotierungsprodukt (KRA., *B.* **7**, 385). Leitet man HCl in eine Chloroformlösung von 1,2 g Diphenylsulfoxyd und 5,5 g Dibenzylsulfid-Aurochlorid, so entstehen Diphenylsulfid und Dibenzylsulfid-Aurichlorid (HERRMANN, *B.* **39**, 3812). Diphenylsulfid wird erhalten durch Destillieren von Diphenyldisulfoxyd (S. 324), neben SO_2 (KRA., STEINER, *B.* **34**, 564). Durch 15-stdg. Erhitzen von Diphenyläther mit Schwefel auf 350° (KRA., STEI., *B.* **34**, 561). Durch 8-stdg. Erhitzen von Diphenyl-selenid oder -tellurid mit Schwefel in einer CO_2-Atmosphäre auf 300° bezw. 220° (KRA., STEI., *B.* **34**, 560). Weitere Bildungen s. unter Darstellung. — *Darst.* Man erhitzt 12 Tle. Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ mit 2,5 Tln. Schwefel auf 220° bis 230° (KRA., LYONS, *B.* **27**, 1771). Man versetzt eine saure, durch Eis gekühlte Benzoldiazoniumlösung mit Schwefelammonium, läßt stehen, bis der anfangs gebildete Niederschlag sich in ein Öl umgewandelt hat, kocht dieses einige Stunden und destilliert es dann (GRAEBE, MANN, *B.* **15**, 1683). Man löst Natriumdraht in absol. Alkohol, fügt Thiophenol hinzu, verjagt den überschüssigen Alkohol, setzt Kupferpulver und Jodbenzol hinzu und erwärmt $2^1/_2$ Stdn. auf 235—240° (Außentemperatur) im Ölbad (MAUTHNER, *B.* **39**, 3594). Durch trockne Destillation von Bleithiophenolat (KEK., Sz.). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bleithiophenolat mit $2^1/_2$—3 Mol.-Gew. Brombenzol auf 225° bis 230°; man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther, verjagt den Äther und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2318, 2320). In die 60—70° warme Lösung von Natriumthiophenolat tröpfelt man eine äquimolekulare Menge Benzoldiazoniumchloridlösung ein (ZIEGLER, *B.* **23**, 2471). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Diphenyl-

sulfon mit 1 At.-Gew. Schwefel und destilliert von Zeit zu Zeit das gebildete Diphenylsulfid ah (KRA., VORSTER, *B.* **26**, 2815).

Farhlose, fast geruchlose (BOU., *B.* **26**, 2320) Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -40^0 (BOU.). Kp: $292,5^0$ (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **14**, 353; *A.* **140**, 289), $296-297^0$ (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1204); Kp_{765}: 296^0; Kp_{28}: 171^0; Kp_8: 156^0 (BOES., *R.* **24**, 218); Kp_{760}: 295^0 (MAU., *B.* **39**, 3594), 296^0 (korr.) (BOU.); Kp_{100}: 213^0 (korr.); Kp_{50}: $189,5^0$; Kp_{11}: $151,5^0$ (BOU.); $Kp_{16,5}$: $157-158^0$ (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2816). Mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (BÖR., *B.* **34**, 3969 Anm.). D^0: 1,1300; $D^{15,2}$: 1,1175 (K., V.); D^{15}: 1,1160 (BOES.); D_4^4: 1,1266; D_{15}^{15}: 1,1185; D_{25}^{25}: 1,1125; D_{50}^{50}: 1,1017; D_{100}^{100}: 1,0924 (P.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (STENHOUSE). $n_D^{19,5}$: 1,635 (HIMMELBAUER, *C.* **1909** II, 597). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243.

Leitet man Diphenylsulfid durch eine glühende Röhre, so entsteht o.o'-Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S$ (Syst. No. 2370), neben Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Benzol und einer Verbindung $C_{18}H_{12}S$ (?) [Nadeln (aus Eisessig); F: 97^0; Kp: oberhalh 330^0] (GRAEBE, *A.* **174**, 186). Diphenylsulfid wird von starker Salpetersäure oder von Chromsäuregemisch in Diphenylsulfon übergeführt (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **14**, 354; *A.* **140**, 289; vgl. KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1887**, 195). Liefert hei Einw. von konz. Schwefelsäure o.o'- und p.p'-Diphenylsulfiddisulfosäure; hei 15^0 entstehen beide Verhindungen, bei 100^0 fast nur die p.p'-Verbindung (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 350).

Verhindung von Diphenylsulfid mit Aluminiumchlorid $C_{12}H_{10}S + AlCl_3$. *B.* Beim Kochen von 1,8 g Diphenylsulfid mit 1,3 g $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (BOESEKEN, *R.* **24**, 219). — Prismen oder Nadeln.

Diphenylsulfoxyd $C_{12}H_{10}OS = (C_6H_5)_2SO$. *B.* Beim Leiten von Schwefeldioxyd in ein erhitztes Gemisch aus 100 g Benzol und 35 g Aluminiumchlorid (COLBY, MC LOUGHLIN, *B.* **20**, 195); man gießt das Produkt in Wasser, löst die gefällte Tonerde in Natronlauge und verjagt aus der abgehobenen Schicht das Benzol; der Rückstand wird aus Ligroin umkrystallisiert. Beim Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 70 g Benzol und 16 g Thionylchlorid (C., MC L.). Neben Benzolsulfinsäure aus Phenylmagnesiumhromid und Schwefeldioxyd in Äther (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153). Bei 15-stdg. gelindem Sieden von 1 Tl. Diphenylsulfid mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,1) (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 441). — Prismen (aus Ligroin). F: $70,5^0$ (C., MC LO.), $70-70,5^0$ (KR., LY.), 70^0 (R., S.). Kp: 340^0 (geringe Zers.); Kp_{15}: 210^0, Kp_{10}: $199-200^0$ (KR., LY.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Petroläther (C., MC LO.). — Verliert bei längerem Kochen sämtlichen Sauerstoff (KR., LY., *B.* **29**, 425, 442). Wird von Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung zu Diphenylsulfon oxydiert (C., MC LO.). Natrium hewirkt Reduktion zu Diphenylsulfid (C., MC LO.). Thionylchlorid wirkt heftig ein und erzeugt 4-Chlor- und 4.4'-Dichlordiphenylsulfid (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2547); ähnlich reagiert Phosphorpentachlorid (MICH., GODCHAUX, *B.* **24**, 763). Über das Verhalten gegen Chlorwasserstoff vgl. PUMMERER, *B.* **42**, 2291. Giht mit rauchender Schwefelsäure eine vorühergehende blaue Färhung (PU.).

Additionsprodukte von Diphenylsulfoxyd mit Metallsalzen. $2C_{12}H_{10}OS + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: $117-118^0$ (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 901). — $2C_{12}H_{10}OS + CdI_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136^0 (PI., KE.). — $2C_{12}H_{10}OS + 4HCN + Fe(CN)_2$. Weiße Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (PI., KE.). — $2C_{12}H_{10}OS + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 128^0 (PI., KE.).

Diphenylsulfon, Sulfobenzid $C_{12}H_{10}O_2S = (C_6H_5)_2SO_2$. *B.* Aus Benzol und rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid (MITSCHERLICH, *Ann. der Physik* **31**, 628; *A.* **12**, 308; BERTHELOT, *C. r.* **82**, 186; *B.* **9**, 349) oder aus Benzol und Chlorsulfonsäure (KNAPP, *Z.* **1889**, 41), neben Benzolsulfonsäure bezw. deren Chlorid. Üher das Verhältnis, in dem die Produkte der Reaktion entstehen vgl.: ULLMANN, Organisch-chemisches Praktikum [Leipzig 1908], S. 183; *B.* **42**, 2057; PUMMERER, *B.* **42**, 1802, 2274. Diphenylsulfon entsteht in geringer Menge neben Chlorbenzol und Benzolsulfonsäurechlorid hei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WITTE, TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2941). Bei der Oxydation von Diphenylsulfid mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **14**, 354; *A.* **140**, 290; KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 195). Bei der Destillation von Benzolsulfonsäure, nehen Benzol, Schwefelsäure und schwefliger Säure (FREUND, *A.* **120**, 81). Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Benzol durch $AlCl_3$ (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2066). Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäurechlorid mit Quecksilberdiphenyl und Benzol im geschlossenen Rohr auf ca. 160^0 (OTTO, *B.* **18**, 248). — *Darst.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE). Durch Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BECK., OTTO). — Rhombenförmige Blättchen (aus Alkohol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser) (FREUND). Monoklin (BROOKE, *A.* **140**, 292 Anm.). F: $122,5-123,5^0$ (unkorr.) (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 364), 124^0 (BECK., O.), 125^0 (MAUTHNER, *B.* **39**, 3594), $125-126^0$ (KNAPP), 128^0 (KRAFFT, VORSTER, *B.* **28**, 2815),

128—129° (FREUND; OTTO, *A.* **136**, 160; *B.* **18**, 249). Kp_{760}: 379° (korr.) (CRAFTS, *B.* **20**, 712); Kp_{18}: 232,5° (KR., V.); Kp_{15}: 230°; Kp_0: 140° (KR., WEILANDT, *B.* **29**, 1327). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem (FREUND), ziemlich in Benzol (STE.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). — Wird von einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen (OTTO, *A.* **145**, 37). Destilliert unverändert über Zinkstaub (KR., V.). Bei der Reduktion mit Natrium in Xylol entstehen Benzolsulfinsäure und Diphenyl (KR., V.). Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Benzolsulfonsäure über (MI.; KEK., Sz.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Kaliumsulfit, Phenol und Diphenyl neben wenig Thiophenol und Diphenylsulfid (OTTO, *B.* **19**, 2425). Phosphorpentachlorid wirkt bei 160—170° unter Bildung von Chlorbenzol und Benzolsulfonsäurechlorid ein (OTTO, *A.* **136**, 154). Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erhitzen von Diphenylsulfon im Chlorstrome auf 130° (OTTO, OSTROP, *A.* **141**, 96). Bei der Einw. von Chlor im Sonnenlichte entstehen β-Chlorbenzolhexachlorid (Bd. V, S. 24) und andere Produkte (OTTO, OS.). In Gegenwart von Jod wirkt Chlor substituierend, es entsteht Dichlordiphenylsulfon (s. u.) (OTTO, GRUBER, *A.* **149**, 179). Beim Erhitzen von Diphenylsulfon mit Schwefel entstehen Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid; beim Erhitzen mit Selen entsteht Diphenylselenid (KR., V.). Gelber Phosphor bleibt bei 250° ohne Einw. (KR., V.). — $C_{12}H_{10}O_2S + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 25).

Dichlor-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2Cl_2S$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Diphenylsulfon in Gegenwart von festem Jod (OTTO, GRUBER, *A.* **149**, 180). — Dickliches terpentinartiges Öl. Unzersetzt destillierbar. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser.

Methyldiphenylsulfoniumhydroxyd, Methyldiphenylsulfinhydroxyd $C_{13}H_{14}OS = (C_6H_5)_2S(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Diphenylsulfid und Dimethylsulfat bei 90—100° (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **38**, 4198). — Dichromat. Gelber flockiger Niederschlag. Färbt sich schnell grünlich und zersetzt sich dann. — Doppelsalz mit Goldchlorid. Citronengelbe Flocken. Zersetzt sich schnell unter Dunkelfärbung. — $2\,C_{13}H_{13}S\cdot Cl + PtCl_4$. Schwerer, gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag. F: 169,5°. Unlöslich in Wasser.

Äthylen-bis-phenylsulfid, *a.β*-**Bis-phenylthio-äthan, Äthandithiol-diphenyläther** $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylenbromid und Natriumthiophenolat (EWERLÖF, *B.* **4**, 717). — Nadeln. F: 65°. Unlöslich in Wasser. — Addiert direkt Brom unter Bildung einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung.

[β-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfon, β-Phenylsulfon-äthylalkohol $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylen-*a.β*-bis-phenylsulfon (s. u.) mit verd. Kalilauge, neben Benzolsulfinsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 185, 321). Beim Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit β-Chlor-äthylalkohol und etwas Wasser auf 120° (OTTO). — Dicker Sirup. In jedem Verhältnis mit Alkohol und Benzol mischbar, viel weniger löslich in Äther; wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in alkalihaltigem Wasser. — Wird von Zink und alkoh. Salzsäure nicht angegriffen. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Äthylalkohol und Benzolsulfinsäure. Verhält sich gegen Säurechloride und Phosphorpentachlorid wie ein Alkohol. Wasserentziehende Mittel erzeugen Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-äther (s. u.). Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin (S. 322). Wird von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Phenylsulfon-essigsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oxydiert.

Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-äther, β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthyläther $C_{16}H_{18}O_5S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ in Benzol mit trocknem Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohr (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 202). Aus β-Phenylsulfon-äthylalkohol (s. o.) durch Einw. von Phosphortrichlorid, Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 202, 206). Entsteht neben β-Phenylsulfon-äthylalkohol beim Zersetzen von Äthylen-*a.β*-bis-phenylsulfon in der 6-fachen Menge heißem Wasser mit 33%iger Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses der letzten (O., TROEGER, *B.* **26**, 944). — Nädelchen oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol). Monoklin prismatisch (WLEUGEL, *J. pr.* [2] **30**, 204; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 273). F: 69—70°; kaum löslich in siedendem Wasser, wenig in Äther, reichlich in siedendem Benzol und Alkohol (O., *J. pr.* [2] **30**, 204). — Verhält sich indifferent gegen eine durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung (O., *J. pr.* [2] **30**, 323). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 120° Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin (S. 322) (O., *J. pr.* [2] **30**, 332).

Polymerer (?) Bis-[phenylsulfonäthyl]-äther $(C_{16}H_{18}O_5S_2)_x$. *B.* Neben viel harzigen Produkten und der theoretischen Menge Benzolsulfinsäure bei 5-stdg. Erhitzen von 30 g Äthylen-bis-phenylsulfon (S. 302) mit einer Lösung von 45 g Kali in 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade; man verdünnt mit Wasser, schüttelt die filtrierte alkal. Lösung mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus verd. Alkohol

um (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 321). — Blättchen (aus Wasser), glasglänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (VATER, *J. pr.* [2] **30**, 323; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 273). F: 87,5—88,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, noch leichter in siedendem Alkohol, weniger in Äther. — Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. Wird von wäßr. Ammoniak bei 140° nicht angegriffen. Verhält sich gegen fuchsinschweflige Säure wie ein Aldehyd.

[β-Phenylsulfon-äthyl]-acetat $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenylsulfon-äthylalkohol und Acetylchlorid (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 190). — Bleibt bei —12° flüssig. Mit Alkohol und Benzol in jedem Verhältnis mischbar, leicht löslich in Äther, kaum in Wasser.

[β-Phenylsulfon-äthyl]-schwefelsäure $C_8H_{10}O_6S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Beim Vermischen von β-Phenylsulfon-äthylalkohol mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 193). — $Ba(C_8H_9O_6S_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Glasglänzende Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol als amorphe Masse gefällt. Scheidet beim Kochen mit Wasser $BaSO_4$ ab.

Äthylen-bis-phenylsulfon, α.β-Bis-phenylsulfon-äthan $C_{14}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 100 Tln. benzolsulfinsaurem Natrium und 58 Tln. Äthylenbromid; man verdunstet die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus absol. Alkohol um (OTTO, *B.* **13**, 1280; *J. pr.* [2] **30**, 174). Beim Erwärmen von 1.1.2-Trichlor-äthan mit benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol (O., *B.* **27**, 3055). Beim Erwärmen einer Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium mit α.α-Dichlor-propionsäure und Soda auf dem Wasserbade (O., *J. pr.* [2] **40**, 530). Bei der Oxydation von Äthylen-bis-phenylsulfid (S. 301) mit Chromsäure (EWERLÖF, *B.* **4**, 717). Bei gelindem Erwärmen von α.α.β-Tris-phenylthio-äthan mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von wenig Benzol, unter jeweiligem Zusatz von verd. Schwefelsäure (O., *B.* **27**, 3057). — Lange Nadeln oder glänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 179,5—180° (O., *B.* **13**, 1280; *J. pr.* [2] **30**, 175). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig (O., *B.* **13**, 1280; *J. pr.* [2] **30**, 175). — Kaliumpermanganat bewirkt Oxydation zu Benzolsulfonsäure, Oxalsäure, Kohlendioxyd und Schwefelsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 351). Wird von Zink und alkoh. Salzsäure nicht angegriffen; durch Natriumamalgam und Wasser tritt Spaltung in Alkohol und Benzolsulfinsäure ein (O., *J. pr.* [2] **30**, 176). Beim Einleiten von Chlor in das geschmolzene Äthylen-bis-phenylsulfon bei zerstreutem Tageslicht entstehen — vielleicht unter intermediärer Bildung von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon (S. 298) (O., *J. pr.* [2] **30**, 363 Anm.) — Äthylenchlorid, Benzolsulfonsäurechlorid, gechlorte Benzole, Oktachlorcyclohexan, Sulfurylchlorid und Chlorwasserstoff (O., *J. pr.* [2] **30**, 179); beim Arbeiten an der Sonne wird hierbei aller Schwefel als Sulfurylchlorid abgespalten. Phosphorpentachlorid wirkt sehr langsam ein und erzeugt Benzolsulfonsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 184). Brom in Wasser oder in Benzol bleibt selbst unter Druck ohne Wirkung auf Äthylen-bis-phenylsulfon (O., *J. pr.* [2] **30**, 185, 363). Wird durch verd. Kalilauge oder Barythydrat auch bei sehr langem Erwärmen nur in β-Phenylsulfon-äthylalkohol und benzolsulfinsaures Salz gespalten; durch konz. Kalilauge wird bereits nach 5-stdg. Erwärmen im Dampfbade die gesamte Benzolsulfinsäure abgespalten, daneben entsteht in geringer Menge der polymere (?) Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-äther (S. 301) (O., *J. pr.* [2] **30**, 185, 208, 321). Beim Erhitzen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in benzolsulfinsaures Ammonium und Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin (O., *J. pr.* [2] **30**, 324). Mit Äthylamin entsteht Äthyl-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ und benzolsulfinsaures Äthylamin (O., *J. pr.* [2] **30**, 337). Sulfurylchlorid erzeugt eine Sulfonsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 352). Beim Kochen mit alkoh. Cyankalium entstehen benzolsulfinsaures Kalium und Äthylendicyanid, das sich dann in Ammoniak und Bernsteinsäure zersetzt (O., *J. pr.* [2] **30**, 349).

Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-sulfid, β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylsulfid $C_{16}H_{18}O_4S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Behandeln von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon mit einer alkoh. Lösung von Kaliumhydrosulfid (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Kaum löslich in Wasser, reichlich in heißem Alkohol.

[β-Oxy-isopropyl]-phenyl-sulfon, β-Phenylsulfon-propylalkohol $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 20 g Propylen-bis-phenylsulfon mit 100 ccm Wasser und 25 ccm 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbade; man sättigt die filtrierte Lösung mit CO_2 und extrahiert mit Äther (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 287). — Nadeln (aus Äther). Monoklin (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **51**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 351). F: 46°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen Benzolsulfinsäure und Propylalkohol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Benzolsulfonsäure und Essigsäure oder Propionsäure.

Propylen-bis-phenylsulfon, α.β-Bis-phenylsulfon-propan $C_{15}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-tägigem Kochen, unter jeweiligem Neutralisieren mit

alkoh. Kalilauge, von 1 Mol.-Gew. Propylenbromid mit 2 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 286). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Propylen-bis-phenylsulfid, erhalten durch mehrstündiges Kochen von Propylenbromid mit Thiophenol und einem geringen Überschuß 10%iger Natronlauge (STUFFER, *B.* **23**, 3232) oder aus Propylenbromid und Natriumthiophenolat (O.). — Platte Nadeln. F: 113° (ST.), 116° (O.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Alkohol und Benzol (ST.; O.), sehr leicht in Chloroform (ST.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Benzolsulfinsäure und β-Phenylsulfon-propylalkohol (S. 302); daneben entsteht in sehr geringer Menge eine Verbindung, die farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 146—147° bildet (O.).

Über eine mit Bisphenylsulfonpropan isomere Verbindung $C_{15}H_{16}O_4S_2$ vgl. bei Benzolsulfinsäure, Syst. No. 1510.

γ-Brom-α.β-bis-phenylsulfon-propan $C_{15}H_{15}O_4BrS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2Br$. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung von Natriumthiophenolat mit Allyltribromid, gießt in Wasser, löst das ausgeschiedene Öl in der 10-fachen Menge Benzol und oxydiert die Lösung mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von wenig Schwefelsäure (STUFFER, *B.* **23**, 1412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leichter in siedendem Alkohol.

Bis-[γ-phenylsulfon-propyl]-äther, γ.γ'-Bis-phenylsulfon-dipropyläther $C_{18}H_{22}O_5S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* Neben Benzolsulfinsäure beim Erhitzen von Trimethylen-bis-phenylsulfon mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 120° (OTTO, *B.* **24**, 1833). — Gelbliche Tafeln. Monoklin (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **51**, 294; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 273). F: 85°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Trimethylen-bis-phenylsulfon, α.γ-Bis-phenylsulfon-propan $C_{15}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht einige Stunden lang 20 g Trimethylenbromid mit einer alkoh. Lösung von 32,8 g benzolsulfinsaurem Natrium (STUFFER, *B.* **23**, 3235). Bei der Oxydation von Trimethylen-bis-phenylsulfid (erhalten aus Natriumthiophenolat und Trimethylenbromid) mit Kaliumpermanganat (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 293). — Rhombische (?) (KLOOS, *J. pr.* [2] **51**, 292 Anm.) Krystalle. F: 125—126° (ST.), 127—128° (O.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, Äther und heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (ST.). Unlöslich in Natronlauge (ST.). — Alkoh. Natronlauge spaltet bei 120° das Trimethylen-bis-phenylsulfon in Benzolsulfinsäure und Bis-[γ-phenylsulfon-propyl]-äther (s. o.).

β-Butylen-bis-phenylsulfon, β.γ-Bis-phenylsulfon-butan $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 16 g benzolsulfinsaurem Natrium mit 10 g 2.3-Dibrom-butan in Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 303). — Öl. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol.

Isobutylen-bis-phenylsulfon, α.β-Bis-phenylsulfon-β-methyl-propan $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. 1.2-Dibrom-2-methyl-propan in Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 297). — Öl. Mischbar mit Äther und Benzol.

Oktamethylen-bis-phenylsulfid, α.ϑ-Bis-phenylthio-octan, Octandithiol-(1.8)-diphenyläther $C_{20}H_{26}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.8-Dijod-octan mit Thiophenol und Natriumäthylat (v. BRAUN, *B.* **42**, 4545). — F: 83°.

Dekamethylen-bis-phenylsulfid, α.κ-Bis-phenylthio-decan, Decandithiol-(1.10)-diphenyläther $C_{22}H_{30}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.10-Dijod-decan und Natriumthiophenolat in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 4550). — F: 85°.

1.3-Bis-phenylsulfon-cyclopentan $C_{17}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\end{matrix}>CH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und Cyclopentadien mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 656). — Nadeln. F: 232—233°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Äther und heißem Alkohol.

2.9-Bis-phenylsulfon-p-menthan (?) $C_{22}H_{28}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und l-Limonen mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—237° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser.

[β.γ-Dioxy-propyl]-phenyl-sulfon, α.β-Dioxy-γ-phenylsulfon-propan $C_9H_{12}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von [β.γ-Dibrom-

propyl]-phenyl-sulfon (S. 298) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° (OTTO, *A.* **283**, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in heißem Wasser; in kaltem Wasser fast unlöslich.

[β.γ-Bis-isoamylthio-propyl]-phenyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylthio-γ-phenylsulfon-propan, γ-Phenylsulfon-dithiopropylenglykol-diisoamyläther $C_{19}H_{32}O_2S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Natriumisoamylmercaptid in absol.-alkoh. Lösung mit [β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 453). — Goldgelbes Öl.

[β.γ-Bis-isoamylsulfon-propyl]-phenyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylsulfon-γ-phenylsulfon-propan $C_{19}H_{32}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation des γ-Phenylsulfon-dithiopropylenglykol-diisoamyläthers (s. o.) mit Kaliumpermanganat in Eisessig (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

[β.γ-Bis-phenylthio-propyl]-phenyl-sulfon, α.β-Bis-phenylthio-γ-phenylsulfon-propan, γ-Phenylsulfon-dithiopropylenglykol-diphenyläther $C_{21}H_{20}O_2S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 10 g [β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon mit 7,71 g Natriumthiophenolat in Alkohol (OTTO, *A.* **263**, 204). Man fügt zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und 2 Mol.-Gew. Thiophenol allmählich unter Kühlung Zinkchlorid und erhitzt das hierbei entstehende γ-Chlor-α.β-bis-phenylthio-propan $CH_2Cl \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ längere Zeit mit benzolsulfinsaurem Natrium (O.). — Nadeln (aus Alkohol-Benzol). F: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verd. Schwefelsäure entsteht Allyl-tris-phenylsulfon (s. u.).

Allyl-tris-phenylsulfon, α.β.γ-Tris-phenylsulfon-propan $C_{21}H_{20}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Allyltribromid in Alkohol (STUFFER, *B.* **23**, 1413). Bei der Oxydation von α.β-Bis-phenylthio-γ-phenylsulfon-propan (s. o.) mit Kaliumpermanganat (OTTO, *A.* **263**, 204). — Schüppchen (aus Eisessig). F: 226° (ST.; O.). Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und Benzol (ST.). — Alkalien spalten in der Wärme Benzolsulfinsäure ab (ST.).

Methylen-bis-phenylsulfid, Bis-phenylthio-methan, Formaldehyd-diphenylmercaptal $C_{13}H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von Methylenchlorid und Natriumthiophenolat (FROMM, *A.* **253**, 161). — Nadeln. F: 40° (OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3429 Anm. 1). Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen (F.).

Chlormethyl-phenyl-sulfon $C_7H_7O_2ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. dichloressigsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 527). Aus Methylenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium (O.). Aus Dichlormethyl-phenyl-sulfon und Natriumäthylat in absol. Alkohol (OTTO, ENGELHARDT, *B.* **21**, 656). — Blättchen oder kurze Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **20**, 601; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 346). F: 52—53° (O.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (O., E., *B.* **21**, 659). — Wird in alkoh. Lösung durch Zink und Schwefelsäure zu Methylphenylsulfon, durch Natriumamalgam zu Benzolsulfinsäure reduziert (O., E., *B.* **21**, 659). In Benzollösung bei Ausschluß von Wasser wirkt Natrium oder Natriumamalgam nicht ein (O., E., *B.* **21**, 659).

Brommethyl-phenyl-sulfon $C_7H_7O_2BrS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Entsteht neben Dibrommethyl-phenyl-sulfon (S. 309) beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylsulfonessigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 541). Aus Methylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium (O.). — Krystalle. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 542; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 347). F: 46—48°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Jodmethyl-phenyl-sulfon $C_7H_7O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumäthylat und Methylenjodid in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 120° (MICHAEL, PALMER, *Am.* **6**, 253). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 511; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 347). F: 64,5° (M., P.). Unlöslich in kochendem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und in heißem Äther (M., P.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und benzolsulfinsaurem Natrium im geschlossenen Rohr auf 200° Methylphenylsulfon und daneben Jod, Jodwasserstoff, Jodsäure, Schwefelsäure, Thiophenol, Diphenyldisulfid, Äthylphenylsulfid, Benzolsulfonsäure und Diäthyläther (OTTO, ENGELHARDT, *B.* **21**, 654). Alkoholhaltiges Natriumäthylat erzeugt schon bei 70—80° Methylphenylsulfon (O.).

Äthylsulfon-phenylsulfon-methan $C_9H_{12}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff je 1 Mol.-Gew. Formaldehyd, Äthylmercaptan und Thiophenol und oxydiert das entstehende gemischte Mercaptal mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 300). — Säulen (aus Alkohol). F: 110—111°.

Isoamylsulfon-phenylsulfon-methan $C_{12}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* analog der vorigen Verbindung (P., *B.* **36**, 300). — Weißes Pulver (aus Alkohol). F: 86—88°.

Methylen-bis-phenylsulfon, Bis-phenylsulfon-methan $C_{13}H_{12}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Benzollösung von Methylen-bis-phenylsulfid mit einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung (FROMM, *A.* **256**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (F.), 120—121° (OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3428). — Durch Alkyljodid und Natronlauge entstehen Dialkylderivate $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CR_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (F.).

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-phenyl-sulfid, Chloral-monophenylmercaptal $C_8H_7OCl_3S = C_6H_5\cdot S\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Mischen von Thiophenol mit Chloral (BAUMANN, *B.* **16**, 886). — Große durchsichtige Tafeln. F: 52—53°. Unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in seine Bestandteile. Alkalien bewirken Spaltung in Thiophenol, Chloroform und Ameisensäure.

Äthyliden-bis-phenylsulfid, α.α-Bis-phenylthio-äthan, Acetaldehyd-diphenylmercaptal $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetaldehyd und Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 2815). Durch mehrtägiges Erwärmen von Natriumthiophenolat mit überschüssigem Äthylidenchlorid in Alkohol am Rückflußkühler (OTTO, MÜHLE, *B.* **28**, 1122). — Gelbliches Öl. Riecht mercaptanartig (O., M.). Unlöslich in Wasser (E., B.; O., M.); in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther und Benzol mischbar (O., M.). — Wird durch $KMnO_4$ zu Äthyliden-bis-phenylsulfon (s. u.) oxydiert (E., B.; O., M.).

[α-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon $C_8H_9O_2ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Äthylen-bis-phenylsulfon beim Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium mit α.α-Dichlor-propionsäure und Soda; man trennt die beiden Produkte durch Alkohol, in dem Äthylen-bis-phenylsulfon schwerer löslich ist (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 532). In geringer Menge beim Erhitzen von Äthylidenchlorid mit benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol auf 150° bis 160° (O.). — Nadeln oder rhombische (?) Krystalle (aus Alkohol). F: 52°. — Wird von benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol bei 200° nicht angegriffen.

[α-Brom-äthyl]-phenyl-sulfon $C_8H_9O_2BrS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Entsteht sehr leicht beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von α-Brom-α-phenylsulfon-propionsäure oder von deren Natriumsalz (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 551). Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung von α-phenylsulfon-propionsaurem Natrium (OTTO). — Rhombische (?) Tafeln. F: 49—50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Wird von benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° nicht angegriffen.

[α-Jod-äthyl]-phenyl-sulfon $C_8H_9O_2IS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHI\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **23**, 178; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 349).

α-Äthylsulfon-α-phenylsulfon-äthan $C_{10}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthylthio-α-phenylthio-propionsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chloroform (POSNER, *B.* **36**, 303). — Farblose Blättchen (aus Methylalkohol). F: 97—99°.

α-Isoamylsulfon-α-phenylsulfon-äthan $C_{13}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung (POSNER, *B.* **36**, 303). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 84—86°. Leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol.

Äthyliden-bis-phenylsulfon, α.α-Bis-phenylsulfon-äthan $C_{14}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Äthyliden-bis-phenylsulfid (s. o.) oder von α.α-Bis-phenylthio-propionsäure mit Kaliumpermanganat (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 2815). — Bei der Spaltung von β.β-Bis-phenylsulfon-α-phthalimido-propan mit Salzsäure oder Kalilauge (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **62**, 2768). — *Darst.* Man löst Äthyliden-bis-phenylsulfid (s. o.) in dem mehrfachen Volumen Eisessig und gibt allmählich in geringem Überschuß fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu (OTTO, MÜHLE, *B.* **26**, 1121). — Flache Nadeln oder dünne Lamellen (aus Alkohol oder aus Alkohol + Wasser). F: 101—102° (E., B.; O., M.). Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; schwer löslich in Alkohol, Äther, leichter in Benzol, Eisessig (E., B.). — Wird von alkoh. Kali selbst bei 140° nicht verändert (E., B.).

[α-Brom-propyl]-phenyl-sulfon $C_9H_{11}O_2BrS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-buttersäure, Brom und Wasser bei 100° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

β.β-Bis-phenylthio-propan, Aceton-diphenylmercaptol $C_{15}H_{16}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Thiophenol und Aceton in der Kälte (BAUMANN, *B.* **19**, 2804). — Große, wasserklare Krystalle (aus Ligroin). F: 56°.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Ligroin. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°.

β-**Äthylsulfon-*β*-phenylsulfon-propan** $C_{11}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α*-Äthylsulfon-*α*-phenylsulfon-äthan, Methyljodid und NaOH in siedendem Methylalkohol (POSNER, *B.* **36**, 303). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 78—80°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

β.β-**Bis-phenylsulfon-propan** $C_{15}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von *β.β*-Bis-phenylthio-propan mit Kaliumpermanganat und etwas Schwefelsäure (BAUMANN, *B.* **19**, 2810). Beim Kochen von Bis-phenylsulfon-methan mit Methyljodid und Natronlauge (FROMM, *A.* **253**, 162). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 182° (F.), 187—188° (OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3429 Anm.).

γ.γ-**Bis-phenylsulfon-pentan** $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-phenylsulfon-methan, Äthyljodid und Natronlauge (FROMM, *A.* **253**, 163). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 130—131°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

α.α.β.β-**Tetrakis-phenylthio-äthan, Glyoxal-bis-diphenylmercaptal** $C_{26}H_{22}S_4 = (C_6H_5 \cdot S)_2CH \cdot CH(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man vermischt eine Lösung von 1 Tl. Thiophenol in 10 Tln. alkoh. Salzsäure mit einem geringen Überschuß von Glyoxal-Natriumdisulfit und erwärmt kurze Zeit (STUFFER, *B.* **23**, 3243). — Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 115°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol; löst sich in ca. 80 Tln. siedenden Alkohols. Unlöslich in Wasser und in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Wird von angesäuerter $KMnO_4$-Lösung vollständig verbrannt.

β.β.ε.ε-**Tetrakis-phenylthio-hexan, Acetonylaceton-bis-diphenylmercaptol** $C_{30}H_{30}S_4 = (C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Acetonylaceton und Thiophenol (POSNER, *B.* **35**, 504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.). Unlöslich in Wasser.

β.β.ε.ε-**Tetrakis-phenylsulfon-hexan** $C_{30}H_{30}O_8S_4 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus *β.β.ε.ε*-Tetrakis-phenylthio-hexan durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **35**, 504). — Sandartiges Pulver (aus Eisessig). Schmilzt bei 244° (nach Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

δ.δ-**Bis-phenylthio-*β*-oxo-*γ*-methyl-pentan, Methyl-acetylaceton-mono-diphenylmercaptol** $C_{18}H_{20}OS_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylacetylaceton und Thiophenol (POSNER, *B.* **35**, 502). — Hellgelbes Öl. — Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Diphenyldisulfid.

ζ.ζ-**Bis-phenylsulfon-*γ*-oxo-*β*-methyl-heptan** $C_{20}H_{24}O_5S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert *ω.ω*-Dimethyl-acetonylaceton mit Thiophenol und oxydiert das entstehende Gemisch der beiden möglichen Mono-diphenylmercaptole mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (POSNER, *B.* **35**, 505). — Sandartiges Pulver (aus Alkohol). F: 117—118° (korr.).

α.α-**Diäthoxy-*β*-phenylthio-äthan, Phenylthio-acetal** $C_{12}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von äquimolekularen Mengen Natriumthiophenolat und Chloracetal (AUTENRIETH, *B.* **24**, 161). — Öl. Kp: 273°. — Wird von konz. Schwefelsäure kirschrot gefärbt.

Vinyl-tris-phenylsulfid, *α.α.β*-Tris-phenylthio-äthan $C_{20}H_{18}S_3 = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 42 g Natriumthiophenolat mit 20 g 1.1.2-Trichlor-äthan und Alkohol (OTTO, *B.* **27**, 3056). — Kp: oberhalb 300° (Zers.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehen Äthylen-bis-phenylsulfon und Benzolsulfonsäure, in der Kälte entsteht Vinyl-tris-phenylsulfon.

Vinyl-tris-phenylsulfon, *α.α.β*-Tris-phenylsulfon-äthan $C_{20}H_{18}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Vinyl-tris-phenylsulfid mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte, unter jeweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (OTTO, *B.* **27**, 3057). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erwärmen mit Natronlauge werden 3 Mol. Benzolsulfinsäure abgespalten.

Acetonyl-phenyl-sulfid, Phenylthio-aceton $C_9H_{10}OS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 42 g Chloraceton auf gekühltes Natriumthiophenolat (dargestellt aus 50 g Thiophenol und 10,4 g Natrium) in viel wasserfreiem Äther (DELISLE, *A.* **260**, 252) oder in Alkohol (OTTO, RÖSSING, *B.* **23**, 756; AUTENRIETH, *B.* **24**, 164). — Haarfeine Krystalle (aus

Wasser), Tafeln (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). Krystallographisches: KNOP, *A.* **260**, 254. F: 34—35° (D.), 36° (AU.). Kp_{15}: 143—145° (D.); Kp: 265—267° (AU.), 268—269° (geringe Zers.) (D.). D_4: 1,2444 (D.). Sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in Alkohol, sehr wenig in Petroläther und in heißem Wasser (D.). — Wird von Kaliumpermanganat zu Acetonyl-phenyl-sulfon und weiter zu Essigsäure und Benzolsulfonsäure oxydiert (D.; O., R.). Wird von Natriumamalgam in Thiophenol und Aceton (resp. Isopropylalkohol) zerlegt (D.). Auch beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird Thiophenol abgespalten (D.). Brom liefert ein öliges Monobromderivat C_9H_9OBrS (D.). Verbindet sich mit Blausäure (D.).

Phenylthio-acetonschweflige Säure $C_9H_{12}O_4S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_3$. — $NaC_9H_{11}O_4S_2$. *B.* Durch Vermischen einer konz. Natriumdisulfitlösung mit einer alkoh. Lösung von Phenylthio-aceton (DELISLE, *A.* **260**, 255). Mikroskopische Blättchen. Bleibt noch bei 200° unverändert. Wird durch Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt. — $KC_9H_{11}O_4S_2$. Scheidet sich bei Gegenwart von Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in glänzenden Blättchen ab (D.).

Acetonyl-phenyl-sulfon, Phenylsulfon-aceton $C_9H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium mit Chloraceton (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 403). Beim Schütteln einer Lösung von Acetonylphenylsulfid in Schwefelkohlenstoff mit Kaliumpermanganat (DELISLE, *A.* **260**, 262). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Wasser), glasglänzende Platten (aus 90%igem Alkohol). F: 57° (O., O.), 56—57° (D.). Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol (O., O.). — Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat entstehen Benzolsulfonsäure, Kohlendioxyd und Essigsäure (O., O.). Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure; mit Zink und Salzsäure entstehen Thiophenol und Isopropylalkohol (O., O.). Liefert mit Brom α'-Brom-α-[phenylsulfon]-aceton und α'.α'-Dibrom-α-phenylsulfon-aceton (O., O.). Bildet mit Natriumdisulfit ein unbeständiges Additionsprodukt (O., O.). Verbindet sich mit Ammoniak, Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin, aber nicht mit HCN (O., O.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali erfolgt Spaltung in Essigsäure und Methylphenylsulfon (O., O.).

α-Phenylsulfon-β-imino-propan, Phenylsulfon-aceton-imid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Phenylsulfon-aceton mit konz. alkoh. Ammoniak (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 407). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch kalte verd. Salzsäure in NH_3 und Phenylsulfon-aceton zerlegt.

α-Phenylsulfon-β-oximino-propan, Phenylsulfon-aceton-oxim, Phenylsulfonacetoxim $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Phenylsulfon-aceton und salzsaurem Hydroxylamin und Zusatz der äquivalenten Menge Soda (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 406). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

α'-Brom-α-phenylsulfon-aceton $C_9H_9O_3BrS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylsulfon-aceton in Benzol (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 413). — Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Alkohol, kaum löslich in Wasser. — Liefert mit benzolsulfinsaurem Natrium α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton.

α'.α'-Dibrom-α-phenylsulfon-aceton $C_9H_8O_3Br_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Stehen einer mit 2 Mol.-Gew. Brom versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylsulfonaceton in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Schwerer löslich als das Monobromderivat (s. o.). — Wird von benzolsulfinsaurem Natrium zu dem Monobromderivat unter Bildung von Benzolsulfonsäure reduziert.

β.β-Bis-äthylsulfon-α-phenylsulfon-propan, Phenylsulfon-sulfonal $C_{13}H_{20}O_6S_3 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phenylthio-aceton und Äthylmercaptan und oxydiert das ölige Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (AUTENRIETH, *B.* **24**, 169). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127—128°. Unlöslich in Wasser. — Kochende Kalilauge spaltet die drei Sulfongruppen ab.

α.β.β-Tris-phenylthio-propan, Phenylthio-aceton-diphenylmercaptol $C_{21}H_{20}S_3 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phenylthio-aceton und Thiophenol (AUTENRIETH, *B.* **24**, 170). — Würfel (aus Alkohol). F: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

β.β-Bis-phenylthio-α-phenylsulfon-propan, Phenylsulfon-aceton-diphenylmercaptol $C_{21}H_{20}O_2S_3 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylsulfon-aceton in etwas mehr als 2 Mol.-

Gew. Thiophenol (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 409). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 103—104°; kaum löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol und in heißem Alkohol (O., O.). — Kaliumpermanganat erzeugt in saurer Lösung Benzolsulfonsäure und wenig β-Phenylthio-α.β-bis-phenylsulfon-propan (R. OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 234). Warme Kalilauge spaltet in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure (O., R.). Wird von Zink und verd. Schwefelsäure nicht angegriffen (O., R.).

β-Phenylthio-α.β-bis-phenylsulfon-propan $C_{21}H_{20}O_4S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)(C_6H_5\cdot S)C(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Phenylthio-aceton und 2 Mol.-Gew. Thiophenol unter Eiskühlung einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein; man gießt nach einigen Stunden in Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, löst ihn in wenig Benzol und schüttelt die Lösung mit überschüssigem Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure (AUTENRIETH, *B.* **24**, 1516). Man schüttelt Phenylsulfon-aceton-diphenylmercaptol mit einer 3%igen, stets sauer gehaltenen Lösung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Benzol (OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 234). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (AU.), 148—149° (O., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in kaltem Chloroform und siedendem Alkohol (AU.). — Wird von Kaliumpermanganat zu Benzolsulfonsäure oxydiert (O., R.). Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Methylphenylsulfon, Benzolsulfinsäure und Thiophenol (AU.).

α-Äthylsulfon-β.β-bis-phenylsulfon-propan $C_{17}H_{20}O_6S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Äthylthio-aceton (Bd. I, S. 823) mit Thiophenol und läßt das hierdurch entstehende Äthylthio-aceton-diphenylmercaptol $(C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (AUTENRIETH, *B.* **24**, 170) 1—2 Tage mit überschüssigem Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure stehen (AU., *B.* **24**, 1513). — Feine Nadeln (aus Chloroform + viel Äther). F: 138—139°; fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform (AU., *B.* **24**, 1513). — Beim Kochen mit verd. Kalilauge werden die drei Sulfongruppen als benzolsulfinsaures und äthansulfinsaures Kalium abgespalten (AU., *B.* **24**, 1514).

α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton $C_{15}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Brom- oder α'.α'-Dibrom-α-phenylsulfon-aceton und benzolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 417, 423). Entsteht aus α.α'-Dichlor-aceton und benzolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3423) oder, neben benzolsulfonsaurem Natrium und Natriumsulfat, aus α.α.α'.α'-Tetrachlor-acetonhydrat und benzolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, *B.* **22**, 1967). Man kondensiert 1 Mol.-Gew. α.α'-Dichlor-aceton mit 2 Mol.-Gew. Natriumthiophenolat, löst das hierbei entstehende α.α'-Bis-phenylthio-aceton [Öl; mit Wasserdämpfen wenig flüchtig; unlöslich in Wasser, mit Äther, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnis mischbar] in wenig Benzol und oxydiert es mit Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure (O., T.). — Rechtwinklige Tafeln. F: 149° (O., O.; O.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig, reichlich in Aceton (O., O.; O.). — Wird durch Erhitzen mit Kalilauge zerlegt in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonessigsäure (O., O.). Beim Erhitzen mit konz. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 90° entsteht eine bei 136° schmelzende, in Nadeln krystallisierende stickstoffhaltige Verbindung (O., O.).

α.α'-Bis-phenylsulfon-β-oximino-propan, α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton-oxim, α.α'-Bis-phenylsulfon-acetoxim $C_{15}H_{15}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 420). — Rechtwinklige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

β.β-Bis-phenylthio-α.α'-bis-phenylsulfon-propan, α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton-diphenylmercaptol $C_{27}H_{24}O_4S_4 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff durch eine auf 110° erwärmte und mit etwas Zinkchlorid versetzte Lösung von α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton in Thiophenol (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 422). — Säulen (aus Eisessig). F: 190—191°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in siedendem Eisessig, leicht löslich in $CHCl_3$.

β.β'-Bis-phenylthio-isovaleron $C_{21}H_{26}OS_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Phoron (Bd. I, S. 751) mit Thiophenol mittels Chlorwasserstoffs (POSNER, *B.* **35**, 816). — Hellgelbes leichtflüssiges Öl.

β.β'-Bis-phenylsulfon-isovaleron $C_{21}H_{26}O_5S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von β.β'-Bis-phenylthio-isovaleron mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **35**, 816). — Blättchen (aus wenig Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Thiophenol-d-glykosid $C_{12}H_{16}O_5S = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Aus dem Tetraacetylderivat (S. 309) durch Barythydrat in wäßr.-alkoh. Lösung bei 60° (E. FISCHER, DELBRÜCK,

B. **42**, 1478). — Bitterschmeckende Nadeln (aus heißem Essigester). F: 135° (korr.). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und verbreitet hierbei einen an gebratene Zwiebeln erinnernden Geruch. Löst sich sehr leicht in 1 Tl. heißem Wasser; löslich in weniger als 5 Tln. Wasser von 20°, in weniger als 6 Tln. Wasser von 0°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Essigester, sehr wenig in Chloroform, Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —72,5° (0,7146 g, gelöst in Wasser zu 7,1768 g). Wird von Emulsin in wäßr. Lösung nicht, von verd. Säuren langsam hydrolysiert.

Tetraacetylderivat $C_{20}H_{24}O_9S = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_7O_5(CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Bei 2-tägigem Schütteln von 24 g β-Acetobromglykose (Bd. II, S. **162**), gelöst in 100 ccm Äther, mit 8 g Thiophenol, gelöst in 15 ccm 5n-Natronlauge (E. F., D., *B.* **42**, 1477). — Prismen (aus heißem Äther). F: 118° (korr.), zersetzt sich bei höherer Temperatur. 1 Tl. löst sich in weniger als 4 Tln. heißem Alkohol; sehr leicht löslich in heißem Essigester, sehr wenig in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —40,1° (0,3781 g, gelöst in Toluol zu 7,57699 g). — Schwer angreifbar von heißen verd. Mineralsäuren.

Iminomethyl-phenyl-sulfid, Thioformamid-S-phenyläther $C_7H_7NS = C_6H_5\cdot S\cdot CH:NH$. *B.* Durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein eisgekühltes Gemisch von Thiophenol und wasserfreier Blausäure (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3468). — $C_7H_7NS + HCl$. In Wasser sehr leicht lösliches, wenig beständiges Pulver.

Bis-äthylsulfon-phenylthio-methan $C_{11}H_{16}O_4S_3 = C_6H_5\cdot S\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Dibrom-bis-äthylsulfon-methan (Bd. III, S. 215) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Thiophenol und mehr als 3 Mol.-Gew. NaOH; man filtriert vom Diphenyldisulfid ab und säuert die Lösung an (FROMM, *A.* **253**, 166). — Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 86°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Natronlauge.

Tris-phenylthio-methan, Trithioorthoameisensäuretriphenylester $C_{19}H_{16}S_3 = (C_6H_5\cdot S)_3CH$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Natriumthiophenolat mit Chloroform (GABRIEL, *B.* **10**, 185). Aus 21 g Thiophenol, 5 g Ameisensäure (oder Ameisensäureester) und trocknem Chlorwasserstoff (HOLMBERG, *B.* **40**, 1743). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39,5° (G.; LAVES, *B.* **23**, 1415), 40° (H.). Löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (G.). — Mit Salpetersäure, Chromsäure oder Brom entsteht Diphenyldisulfid (G.). Mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung resultiert Phenylthio-bis-phenylsulfon-methan (s. u.) (L., *B.* **25**, 347). Wird von Natronlauge bei 120° nicht verändert (G.). Spaltet sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Thiophenol und Ameisensäure (G.).

Dichlormethyl-phenyl-sulfon $C_7H_6O_2Cl_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Phenylsulfon-essigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 540). — Prismen. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 541; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 348). F: 59° (O.). — Gibt bei 8-tägigem Erhitzen mit Natriumäthylat in absol. Alkohol Chlormethyl-phenyl-sulfon und Benzolsulfonsäure (O., ENGELHARDT, *B.* **21**, 656).

Dibrommethyl-phenyl-sulfon $C_7H_6O_2Br_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf Phenylsulfon-essigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 541). Aus Phenylsulfon-brom-essigsäure-bromamid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NHBr$ mittels 30%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 216). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 542; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 348). F: 78° (T., H.). Unlöslich in Wasser (O.), sehr leicht löslich in kaltem Alkohol (T., H.). — Liefert mit Brom und Natronlauge Tribrommethyl-phenylsulfon (T., H.).

Dijodmethyl-phenyl-sulfon $C_7H_6O_2I_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHI_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsulfon-essigsäure in gesättigter wäßr. Lösung mit Jod auf dem Wasserbade (RAMBERG, *Ph. Ch.* **34**, 586). — Schwachgelbe Krystalle. F: 96—97°.

Bis-äthylsulfon-phenylsulfon-methan $C_{11}H_{16}O_6S_3 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von Bis-äthylsulfon-phenylthio-methan mit Kaliumpermanganat (FROMM, *A.* **253**, 167), unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd (LAVES, *B.* **25**, 362); man säuert die Lösung nach 1—2-tägigem Erwärmen an. — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (F.), 165° (L.). 1 Tl. löst sich bei 15° in ca. 50 Tln. Wasser oder Alkohol und in ca. 1 Tl. Chloroform; schwer löslich in Äther und Benzol; sehr leicht in Natronlauge (L.). — Verhält sich wie eine sehr starke einbasische Säure (KÖTZ, *B.* **33**, 1127). — $KC_{11}H_{15}O_6S_3$. Prismen (aus sehr verd. Alkohol) (L.). — $AgC_{11}H_{15}O_6S_3$ (L.). — $Ba(C_{11}H_{15}O_6S_3)_2$. Rhombenförmige Täfelchen (L.).

Phenylthio-bis-phenylsulfon-methan $C_{19}H_{16}O_4S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2CH\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von Tris-phenylthio-methan in wenig Benzol mit einer abgekühlten, allmählich zuzufügenden Mischung von 5%iger Kaliumpermanganatlösung und ebensoviel 2%iger Schwefelsäure; das gefällte Mangandioxyd bringt man durch Schwefeldioxyd in

Lösung (LAVES, *B.* **25**, 347). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 176° (L., *B.* **25**, 348). Ziemlich löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Wasser (L., *B.* **23**, 1416). — Leicht löslich in Natronlauge; zersetzt Carbonate (L., *B.* **23**, 1416; **25**, 348). Kaliumpermanganat oxydiert in alkal. Lösung zu Tris-phenylsulfon-methan (L., *B.* **25**, 348). Beim Kochen mit alkoh. Natron und Benzolsulfonsäurechlorid entstehen Bis-phenylsulfon-methan und Diphenyldisulfid (L., *B.* **25**, 348).

Tris-phenylsulfon-methan $C_{19}H_{16}O_6S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_3CH$. *B.* Bei der Oxydation einer alkal. Lösung von Phenylthio-bis-phenylsulfon-methan mit Kaliumpermanganat unter Einleiten von Kohlendioxyd; man säuert das Reaktionsprodukt an (LAVES, *B.* **25**, 348). — Tafeln (aus Chloroform). F: 215°. Leicht löslich in Alkalien, in Alkohol und Chloroform, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure, krystallisiert daraus wieder unverändert. — $KC_{19}H_{15}O_6S_3$. Kleine Täfelchen (aus 30 %igem Alkohol). — $AgC_{19}H_{15}O_6S_3$. Dicke glasglänzende Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_{19}H_{15}O_6S_3)_2$. Tafeln.

Acetyl-phenyl-sulfid, Äthanthiolsäure-phenylester, Thioessigsäure-S-phenylester $C_8H_8OS = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiophenol und Acetylchlorid (MICHLER, *A.* **176**, 177). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel entstehende Verbindung in Äther (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 24). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 228—230° (M.). Mit Wasserdampf flüchtig (T.). D^{22}: 1,117; D^{10}: 1,129 (T.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). $n_\alpha^{15,5}$: 1,5678; $n_D^{15,5}$: 1,5737; $n_\beta^{15,5}$: 1,5894; n_α^{22}: 1,5648; n_D^{22}: 1,5706; n_β^{22}: 1,5858 (T.). — Die Lösungen scheiden bei längerem Stehen an der Luft Diphenyldisulfid aus (M.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Thiophenol und Essigsäure (M.).

[α-Imino-äthyl]-phenyl-sulfid, Thioacetamid-S-phenyläther $C_8H_9NS = C_6H_5\cdot S\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein eisgekühltes Gemisch von Acetonitril und Thiophenol (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3466). Gelbes, zersetzliches Öl. — $C_8H_9NS + HCl$. Pulver. F: 120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich bald.

α.α-Bis-äthylsulfon-α-phenylthio-äthan $C_{12}H_{18}O_4S_3 = C_6H_5\cdot S\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-äthylsulfon-phenylthio-methan, Methyljodid und alkoh. Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr bei 90° (LAVES, *B.* **25**, 361). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol.

α.α.α-Tris-phenylthio-äthan, Trithioorthoessigsäuretriphenylester $C_{20}H_{18}S_3 = (C_6H_5\cdot S)_3C\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen von 3 Mol.-Gew. Thiophenol mit 2 Mol.-Gew. 1.1.1-Trichlor-äthan und überschüssiger 20 %iger Natronlauge (LAVES, *B.* **25**, 353). — Blättchen (aus Alkohol). F: 71,5°. Unlöslich in kaltem Alkohol und in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Alkohol.

α.α-Bis-äthylsulfon-α-phenylsulfon-äthan $C_{12}H_{18}O_6S_3 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von α.α-Bis-äthylsulfon-α-phenylthio-äthan mit weniger als der berechneten Menge Kaliumpermanganat (LAVES, *B.* **25**, 364). — Nädelchen (aus Wasser). F: 109°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser, in Äther und Benzol.

α-Phenylthio-α.α-bis-phenylsulfon-äthan $C_{20}H_{18}O_4S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Man löst Phenylthio-bis-phenylsulfon-methan in sehr verd. alkoh. Natronlauge und erhitzt einen Tag lang mit Methyljodid auf 100° (LAVES, *B.* **23**, 1416). — Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 194° (nach vorhergehender Sinterung). Leicht löslich in Chloroform, wird durch Äther wieder ausgefällt.

α.α.α-Tris-phenylsulfon-äthan $C_{20}H_{18}O_6S_3 = (C_6H_5\cdot SO_2)_3C\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung von α.α.α-Tris-phenylthio-äthan in wenig Benzol mit einer eiskalten Mischung aus 5 %iger Kaliumpermanganatlösung und 2 %iger Schwefelsäure (LAVES, *B.* **25**, 353). Entsteht auch, in geringer Menge, aus Tris-phenylsulfon-methan mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge im geschlossenen Rohr bei 115° (L.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Chloroform, durch Zusatz von Äther fällbar.

[α-Imino-propyl]-phenyl-sulfid, Thiopropionamid-S-phenyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot S\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionitril und Thiophenol mittels Chlorwasserstoffs (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3466). — $C_9H_{11}NS + HCl$. In Wasser und Alkohol unter Zersetzung lösliches Pulver.

Butyryl-phenyl-sulfid, Butanthiolsäure-phenylester, Thiobuttersäure-S-phenylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Butyrylchlorid auf die aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel entstehende Verbindung in Äther (TABOURY,

A. ch. [8] 15, 23, 25). — Schwach gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 210° bis 212°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Dithiooxalsäure-S.S-diphenylester $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid und 2 Mol.-Gew. Thiophenol (JONES, TASKER, *C.* 1909 II, 590; *Soc.* 95, 1905). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Destilliert unzersetzt unter Atmosphärendruck. Leicht löslich in Äther und Petroläther. — Gibt mit heißer wäßr. Kalilauge Kaliumthiophenolat und Kaliumoxalat. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Diphenyldisulfid und CO.

Phenylsulfon-dichloressigsäure-chloramid $C_8H_6O_3NCl_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Phenylsulfon-essigsäureamid (S. 315) in Eisessig mit Chlor (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 219). — Nadeln. F: 144°.

Phenylsulfon-dibromessigsäurenitril $C_8H_5O_2NBr_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CBr_2\cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäurenitril und Brom in essigsaurer Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 647). Aus dem Natriumsalz des Phenylsulfon-cyanformaldoxims (s. u.) und Brom in wäßr. Lösung (T., L.). — Stäbchen. F: 123°.

Phenylsulfon-oximinoessigsäure-amid $C_8H_8O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäureamid, Isoamylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol bei ca. 40° (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 639). — Farblose Stäbchen. F: 153° (Zers.). — $NaC_8H_7O_4N_2S$. Gelbe Nadeln. — $AgC_8H_7O_4N_2S$. Gelbe Nadeln. — $Pb(C_8H_7O_4N_2S)_2$. Gelbe Krystalle.

Phenylsulfon-oximinoessigsäure-nitril, Phenylsulfon-cyanformaldoxim $C_8H_6O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäurenitril, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] 78, 136). — Krystalle (aus Wasser). F: 140° (T., P.). — $NaC_8H_5O_3N_2S$. Gelbes Pulver (T., P.). — $AgC_8H_5O_3N_2S$. Gelbes Pulver (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 626). — $Pb(C_8H_5O_3N_2S)_2$. Gelbes Pulver (T., L.).

Methyläther $C_9H_8O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylsulfon-cyanformaldoxims und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 629). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57°.

Acetat $C_{10}H_8O_4N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylsulfon-cyanformaldoxims und Acetylchlorid in äther. Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 633). — Stäbchen (aus Äther). F: 91°.

Dithiosuccinamid-S.S-diphenyläther $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein eisgekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Äthylendicyanid und 2 Mol.-Gew. Thiophenol (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* 36, 3467). — $C_{16}H_{16}N_2S_2 + HCl$. Pulver. F: 145°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Ziemlich beständig.

Monothiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Thiophenol und Äthylphenylsulfid durch Kochen von Zinkthiophenolat $(C_6H_5S)_2Zn$ (dargestellt durch Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus 1 Vol. Thiophenol und 6 Vol. absol. Alkohol) mit Chlorameisensäureäthylester und Benzol (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1229). Auf tropfenweisen Zusatz von 1 Mol.-Gew. verd. wäßr. Natronlauge zu einem äquimolekularen Gemisch von Chlorameisensäureäthylester und Thiophenol (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 734). Durch Zersetzung von Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (s. u.) mit Alkohol (RI.). — Farblose Flüssigkeit von äther. Geruch. Erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Nadeln, die bei +6° schmelzen (RI.). Kp_{740}: 252—253°; Kp_{20}: 135°; Kp_{16}: 130° (RI.). D_4^{15}: 1,139° (RI.). Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Äther und Benzol (O., RÖ.). — Mit Kaliumpermanganat und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure (O., RÖ.). Wird durch wäßr. Natronlauge im geschlossenen Rohr bei 130° (oder durch Wasser allein bei ca. 230°) zerlegt in CO_2, Alkohol, Thiophenol und Äthylphenylsulfid (O., RÖ.). Mit alkoh. Ammoniak entstehen bei 130° Urethan und Thiophenol (O., RÖ.).

Monothiokohlensäure-O.S-diphenylester $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot S\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid und Natriumphenolat in wäßr. Lösung (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 735). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°.

Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid $C_7H_5OClS = C_6H_5\cdot S\cdot COCl$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Mol.-Gew. Bleithiophenolat in eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Phosgen in Toluol (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 733). Durch tropfenweisen Zusatz einer 5—10%igen wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. NaOH zu einem Gemisch aus äquimolekularen Mengen von Thiophenol und Phosgen, gelöst in Toluol; als Nebenprodukt entsteht etwas Dithiokohlen-

säure-S.S'-diphenylester (Ri.). — Farbloses Öl von stechendem Geruch. Erstarrt bei —18° noch nicht. Kp_{13}: 104°; Kp_{22}: 150°; Kp_{724}: 225—227°. D_4^{15}: 1,285. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in alkoh. Lösung, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, in HCl und Monothiokohlensäure-O-äthyl-S-phenylester. Bildet mit Natriumphenolat Monothiokohlensäure-O.S-diphenylester, mit Bleithiophenolat oder Natrium-thiophenolat Dithiokohlensäure-S.S'-diphenylester. Mit Ammoniak entsteht Monothiocarbamidsäure-S-phenylester, mit Anilin N-Phenyl-monothiocarbamidsäure-S-phenylester (Syst. No. 1634).

Monothiokohlensäure-S-phenylester-amid, Monothiocarbamidsäure-S-phenylester $C_7H_7ONS = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von 2 Mol.-Gew. NH_3 in alkoh. Lösung zu einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung (Rivier, *Bl.* [4] **1**, 735). — Nadeln (aus Benzol). F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol; schwer in kaltem Benzol. — Wird durch siedendes Wasser teilweise, durch Alkalien sofort in CO_2, NH_3 und Thiophenol gespalten, ebenso bei längerer Einw. von siedendem Alkohol oder alkoh. Ammoniak, wobei aus dem abgespaltenen Thiophenol und dem noch unzersetzten Monothiocarbamidsäure-S-phenylester gleichzeitig Dithiokohlensäure-S.S'-diphenylester entsteht.

Monothiokohlensäure-S-phenylester-ureid, Monothioallophansäure-S-phenylester $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiophenol und überschüssigem „Harnstoffchlorid" (Bd. III, S. 31) (Gattermann, *A.* **244**, 43). — Blättchen (aus Alkohol). F: 218°.

Thiocyansäure-phenylester, Rhodanbenzol, Phenylrhodanid $C_7H_5NS = C_6H_5\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und Benzoldiazoniumsulfat (Billeter, *B.* **7**, 1754). — *Darst.* Man suspendiert Bleithiophenolat in Alkohol und leitet unter Luftabschluß Chlorcyan ein (Bi.). Man versetzt 31 g Anilin, gelöst in 100 g konz. Schwefelsäure und 200 g Wasser, mit einer Lösung von 23 g Natriumnitrit und fügt dann Cuprorhodanid (dargestellt aus 80 g Kupfervitriol, 150 g Eisenvitriol und 35 g Kaliumrhodanid) hinzu; man rührt häufig um und destilliert nach 3 Stdn. im Dampfstrom über (Gattermann, Hausknecht, *B.* **23**, 739). — Flüssig. Kp: 232° (Berthelot, *C. r.* **132**, 58); Kp_{766}: 231° (korr.) (Bi.). $D^{17,5}$: 1,155 (Bi.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1037,4 Cal. (Be.). — Geht beim Stehen nicht in das entsprechende Isothiocyansäurederivat über (Wheeler, Merriam, *Am. Soc.* **23**, 287). Zerfällt mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 180—200° in CO_2, NH_3 und Thiophenol (Bi.). Mit alkoh. Kaliumsulfhydrat entstehen sofort Kaliumrhodanid und Thiophenol (Bi.). Liefert mit Thiobenzoesäure Thiobenzoesäurephenylester (Wh., M.).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester, Äthylxanthogensäure-phenylester $C_9H_{10}OS_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. äthylxanthogensaurem Kalium (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 186). Durch Zers. des Dithiokohlensäure-phenylester-chlorids (S. 313) mittels Alkohols (Rivier, *Bl.* [4] **1**, 738). — Hellgelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{16}: 155°; Kp_{35}: 171° (Ri.). Flüchtig mit Wasserdampf (L.). D_4^{15}: 1,168 (Ri.). — Zerfällt bei der Destillation in Diphenylsulfid, Äthylphenylsulfid, Thiophenol und Kohlenoxysulfid (L.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Kaliumsulfid entstehen Kaliumthiophenolat und Monothiokohlensäure-O-äthylester (L.). Alkoh. Ammoniak erzeugt Thiophenol und Ammoniumrhodanid (L.).

Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester, Phenylxanthogensäure-phenylester $C_{13}H_{10}OS_2 = C_6H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothiokohlensäure-O-phenylester-chlorid und Bleithiophenolat in Gegenwart von Benzol (Rivier, *Bl.* [3] **35**, 839). Aus Phenol, Thiophenol und Thiophosgen in Benzol bei Zimmertemperatur (Daccomo, *J.* **1892**, 1669). Aus Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid und Kaliumphenolat in alkoh. Lösung (Ri., *Bl.* [4] **1**, 739). Neben dem S.S-Diphenylester aus 1—$1^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von CS_2 mit festem Kali) und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat in wäßr. Lösung; man zersetzt das zunächst entstehende Produkt durch Erwärmen auf dem Wasserbade (D., *J.* **1891**, 1603). Entsteht durch Kuppelung von phenylxanthogensaurem Kalium mit Benzoldiazoniumnitrat und Erwärmen des Produktes (D., *J.* **1892**, 1670). — Goldgelbe Prismen; F: 51°; leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (Ri., *Bl.* [3] **35**, 839). — Mit alkoh. Kali entstehen nur Thiophenol-Kalium und K_2CO_3 (D., *J.* **1891**, 1604).

Dithiokohlensäure-S.S-diphenylester $C_{13}H_{10}OS_2 = (C_6H_5\cdot S)_2CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Thiophenol und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Benzol bei 120—125° (Daccomo, *J.* **1892**, 1669). Neben dem O.S-Diphenylester aus 1—$1^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von CS_2 mit festem Kali) und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat in wäßr.

Lösung; man zersetzt das zunächst entstehende Produkt durch Erwärmen auf dem Wasserbade (D., *J.* **1891**, 1603). Durch Schütteln von 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-S-phenylesterchlorid mit 1 Mol.-Gew. Thiophenol und der verd. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. NaOH (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 735). — Prismen (aus Alkohol). F: 41° (RI.), 63° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Ligroin (D.). — Mit alkoh. Kali entstehen nur Thiophenol-Kalium und K_2CO_3 (D., *J.* **1891**, 1604).

Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid, Chlordithioameisensäure-phenylester $C_7H_5ClS_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CSCl$. *B.* Durch allmählichen Zusatz einer 5—10%igen wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. NaOH zu einem äquimolekularen Gemisch von Thiophenol und Thiophosgen, gelöst in Chloroform; als Nebenprodukt entsteht etwas Trithiokohlensäure-diphenylester (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 737). — Orangerotes Öl von stechendem Geruch. Erstarrt bei —18° noch nicht. Kp_{15}: 135°; siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. D_4^{15}: 1,331. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in alkoh. Lösung, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in HCl und Äthylxanthogensäure-phenylester. Bildet mit Kaliumphenolat in alkoh. Lösung Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester, mit Natriumthiophenolat oder Blei-thiophenolat Trithiokohlensäure-diphenylester. Mit Anilin entsteht N-Phenyl-dithiocarbamidsäure-phenylester (Syst. No. 1638).

Trithiokohlensäure-diphenylester $C_{13}H_{10}S_3 = (C_6H_5 \cdot S)_2CS$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid mit 1 Mol.-Gew. Natriumthiophenolat in wäßr. Lösung oder mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Bleithiophenolat in Benzol (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 739). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 95,5—95,7°. Löslich in Alkohol und Äther.

Tribrommethyl-phenyl-sulfon $C_7H_5O_2Br_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr_3$. *B.* Aus Dibrommethyl-phenyl-sulfon bei kurzem Erwärmen mit Brom und Natronlauge oder aus Phenylsulfon-essigsäureamid durch überschüssiges Brom und 10%ige wäßr. Natronlauge (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 218). — Nadeln. F: 145°.

[Chlor-bis-äthylsulfon-methyl]-phenyl-sulfon, Bis-äthylsulfon-phenylsulfon-chlormethan $C_{11}H_{15}O_6ClS_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CCl(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Leiten von Chlor in die kalte wäßr. Lösung von Bis-äthylsulfon-phenylsulfon-methan (LAVES, *B.* **25**, 363). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, schwer in heißem Wasser.

Tris-phenylsulfon-chlormethan $C_{19}H_{15}O_6ClS_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_3CCl$. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine kalte, wäßr. Lösung von Tris-phenylsulfon-methan (LAVES, *B.* **25**, 350). — Amorph. F: 260°. Fast unlöslich. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht Tris-phenylsulfon-methan.

[Brom-bis-äthylsulfon-methyl]-phenyl-sulfon, Bis-äthylsulfon-phenylsulfon-brommethan $C_{11}H_{15}O_6BrS_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bis-äthylsulfon-phenylsulfon-methan und Bromwasser (LAVES, *B.* **25**, 364). — Blättchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Wasser); Tafeln (aus Benzol). F: 135°.

Tris-phenylsulfon-brommethan $C_{19}H_{15}O_6BrS_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_3CBr$. *B.* Aus Tris-phenylsulfon-methan und Bromwasser (LAVES, *B.* **25**, 351). — Schmilzt nach vorhergehender Bräunung und unter stürmischer Zersetzung bei 255°.

Carboxymethyl-phenyl-sulfid, Phenylthio-essigsäure, S-Phenyl-thioglykolsäure $C_8H_8O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Chloressigsäure-äthylester in eine Lösung von Natriumthiophenolat in absol. Alkohol entsteht der Äthylester der S-Phenyl-thioglykolsäure; man verseift denselben durch alkoh. Kalilauge und zerlegt dann das Kaliumsalz durch Salzsäure (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 441). Durch Erwärmen der aus Benzoldiazoniumchlorid und Thioglykolsäure sich bildenden Verbindung $C_8H_8O_2N_2S$ für sich oder mit Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908 I**, 1221). — *Darst.* Durch Umsetzung von Natriumthiophenolat mit chloressigsaurem Natrium (RAMBERG, *Ph. Ch.* **34**, 562). — Tafeln. F: 43,5° (KL.), 61—62° (GABRIEL, *B.* **12**, 1639 Anm. 3). Läßt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen (KL.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heißem (KL.). In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar (KL.). — Wird von Kaliumpermanganat zu Phenylsulfonessigsäure (KL.), durch Wasserstoffsuperoxyd zu Phenylsulfoxyd-essigsäure (PUMMERER, *B.* **42**, 2286) oxydiert. Gibt mit Brom in Eisessig S-[4-Bromphenyl]-thioglykolsäure, mit Brom in Schwefelkohlenstoff unterhalb 20° S-Phenyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid (S. 314) (P., *B.* **42**, 2277). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht ein roter Farbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 177345; *C.* **1906 II**, 1887). Das Kaliumsalz kann ohne Zersetzung mit Kali geschmolzen werden (KL.). — $NaC_8H_7O_2S$. Warzen (KL.). — $KC_8H_7O_2S$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser (KL.). — $Cu(C_8H_7O_2S)_2$. Grüner Niederschlag. Sehr wenig löslich. Sehr unbeständig (KL.). — $AgC_8H_7O_2S + H_2O$. Weißer krystallinischer Niederschlag (KL.). — $Mg(C_8H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Schuppen (KL.). — $Ca(C_8H_7O_2S)_2$. Tafeln

(KL.). — $Ba(C_8H_7O_2S)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser (KL.). — $Zn(C_8H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt leicht. Verliert bei 100° das ganze Krystallwasser (KL.). — $Cd(C_8H_7O_2S)_2 + H_2O$. Schuppen (KL.). — $Pb(C_8H_7O_2S)_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 60° (KL.). — $Mn(C_8H_7O_2S)_2 + 5H_2O$. Tafeln (KL.). — $Pt(C_8H_7O_2S)_2$. Grünstichige Nadeln (aus Methylalkohol oder Eisessig). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 226° (Zers.); 0,14 g lösen sich in 1000 ccm Wasser von 25°; schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig mit schwach gelbgrüner Farbe (R., *Z. a. Ch.* **50**, 442, 443). Addiert Halogenwasserstoffsäuren (R.). — $Pt(C_8H_7O_2S)_2 + 4NH_3$. *B.* Beim Kochen des Platinsalzes mit wäßr. Ammoniak (R., *Z. a. Ch.* **50**, 443). Farblose oder gelbliche Krystalle.

S-Phenyl-thioglykolsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei der Säure (S. 313). — Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 276—278°; D^4: 1,136; D^{15}: 1,1269 (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 443).

S-Phenyl-thioglykolsäure-chlorid $C_8H_7OClS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Phenylthioglykolsäure durch Phosphortrichlorid, -pentachlorid oder -oxychlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197162; *C.* **1908 I**, 1811). — Bei der Einw. von Aluminiumchlorid entsteht 3-Oxy-thionaphthen.

S-Phenyl-thioglykolsäure-amid $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus S-Phenyl-thioglykolsäure-äthylester und Ammoniak (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 443). — Tafeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, sehr schwer in Äther.

Carboxymethyl-phenyl-sulfoxyd, Phenylsulfoxyd-essigsäure $C_8H_8O_3S = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem S-Phenyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid in Wasser bei Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Silberoxyd (PUMMERER, *B.* **42**, 2286). Aus S-Phenyl-thioglykolsäure in Eisessig mittels 30%igen Wasserstoffsuperoxyds (P.). — Prismen (aus Essigester). F: 116°. Schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform, sehr leicht in heißem Wasser. — Beim Erhitzen der Phenylsulfoxyd-essigsäure für sich in Leuchtgasatmosphäre entstehen Thiophenol und Glykolsäure; die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren. Bei der Einw. von gasförmigem Chlorwasserstoff entsteht Phenylthio-chloressigsäure. Liefert mit alkoh. Salzsäure bei 0° Phenylthio-chloressigsäure-äthylester. Gibt mit 60%iger Bromwasserstoffsäure S-[4-Brom-phenyl]-thioglykolsäure. Gibt mit kalter rauchender Schwefelsäure eine vorübergehende blaue Färbung, sowie mit einer Chloroformlösung von Thionylchlorid-Aluminiumchlorid eine rote Färbung.

Entsprechendes Bromid, S-Phenyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid $C_8H_8O_2Br_2S = C_6H_5 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus S-Phenyl-thioglykolsäure und Brom in CS_2 unterhalb 20° (PUMMERER, *B.* **42**, 2277). Aus Phenylsulfoxyd-essigsäure und Bromwasserstoffgas oder starker wäßr. Bromwasserstoffsäure (P., *B.* **42**, 2283). — Goldgelbe bis orangegelbe Prismen (aus CS_2). Sehr leicht löslich in kaltem Essigester, in Benzol, Chloroform und heißem Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in heißem Petroläther (P., *B.* **42**, 2277). — Spaltet beim Liegen an der Luft HBr unter Bildung kernsubstituierter Säuren ab (P., *B.* **42**, 2278). Gibt mit Wasser in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Silberoxyd Phenylsulfoxyd-essigsäure, mit konz. Disulfitlösung ein Gemisch von S-Phenyl-thioglykolsäure und bromierten Produkten, mit Alkohol hauptsächlich S-Phenyl-thioglykolsäureester; geht beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Benzol in S-[4-Brom-phenyl]-thioglykolsäure über (P., *B.* **42**, 2277, 2286).

Carboxymethyl-phenyl-sulfon, Phenylsulfon-essigsäure $C_8H_8O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenylthio-essigsäure (S. 313) und $KMnO_4$ (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 446; vgl. auch R. OTTO, *B.* **19**, 3138). Bei der Oxydation von β-Phenylsulfon-äthylalkohol mit Chromsäuregemisch (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 339). Durch eintägiges Erhitzen von Phenylsulfon-acetonitril mit rauchender Salzsäure in Eisessig unter Druck im Wasserbad (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 338). Beim Abdampfen der mit Natronlauge [nicht mit Kalilauge (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 344 Anm.)] neutralisierten Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* **14**, 833). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther oder Benzol); dicke Tafeln (aus Chloroform oder Alkohol). Monoklin (VATER, *J. pr.* [2] **30**, 341; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 350). F: 111,5—112,5° (unkorr.) (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 341), 112,5° (T., VAS.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (G.), reichlich in siedendem Chloroform, weniger in siedendem Benzol (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 340). — Die freie Phenylsulfon-essigsäure zerfällt oberhalb 160° in CO_2 und Methylphenylsulfon (R. O., *B.* **18**, 160). Desgleichen spalten die Salze (R. O., *B.* **18**, 156; R. O., W. O., *J. pr.* [2] **36**, 428) und die Ester beim Erhitzen Kohlensäure ab, unter Bildung von Methylphenylsulfon (R. O., W. O.). Phenylsulfon-essigsäure wird von Zink und Schwefelsäure nicht verändert; von Natriumamalgam dagegen in Essigsäure und Benzolsulfinsäure resp. Thiophenol gespalten (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 346). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung entsteht Dichlormethyl-phenyl-sulfon (R. O., *J. pr.* [2] **40**, 540). Bei der Einw. von

1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Phenylsulfon-essigsäure oder deren Alkalisalze entstehen Brommethyl- und Dibrommethyl-phenyl-sulfon; die Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom führt nur zum Dibromderivat (R. O., *J. pr.* [2] **40**, 541). Verlauf dieser letzten Reaktion: RAMBERG, *Ph. Ch.* **34**, 561. Beim Behandeln der wäßr. Lösung mit Jod entsteht Dijodmethyl-phenylsulfon (RA.). Phenylsulfon-essigsäure zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien, ganz besonders leicht mit Kalilauge, nur in Methylphenylsulfon und CO_2 (RÖSSING, *J. pr.* [2] **41**, 374; R. O., *J. pr.* [2] **30**, 344 Anm.). Mit konz. Salzsäure findet diese Spaltung erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190° statt (Rö.). Rauchende Salpetersäure erzeugt die Verbindung $C_6H_5O_3NS$ (s. u.) (Rö.). Bei der Einw. von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelt) auf phenylsulfonessigsaures Natrium in Wasser entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{11}O_5NS_2$ (s. u.) (Rö.). Phenylsulfonessigsäure schmeckt sauer (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 446). — $Cu(C_8H_7O_4S)_2 + 2 H_2O$. Türkisblaue kleine Nadeln oder große smaragdgrüne Krystalle. Triklin pinakoidal (VATER, *J. pr.* [2] **30**, 342; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 350). Verliert das Krystallwasser bei 120° (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 342). Ziemlich löslich in Wasser (K.). — $AgC_8H_7O_4S$. Nadeln (K.). Kaum löslich in kaltem Wasser (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 341). — $Ca(C_8H_7O_4S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, durch Alkohol fällbar (R. O., W. O.). — $Ba(C_8H_7O_4S)_2 + 2 H_2O$. Platte Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110—115°, zersetzt sich bei höherer Temperatur; reichlich löslich in heißem Wasser (R. O., *J. pr.* [2] **30**, 341). — $Pb(C_8H_7O_4S)_2 + 2 H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (R. O., W. O.).

Verbindung $C_6H_5O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NO$ (?). *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Phenylsulfonessigsäure in Eisessig mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (RÖSSING, *J. pr.* [2] **41**, 394). — Glasglänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 156—157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol. — Natriumamalgam reduziert zu benzolsulfinsaurem und salpetrigsaurem Natrium; Zinkstaub und Eisessig zu Ammoniak und Benzolsulfinsäure bezw. Thiophenol.

Verbindung $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2NH:O$ (?). *B.* Bei anhaltendem Einleiten von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelt) in eine wäßr. Lösung von phenylsulfonessigsaurem Natrium (RÖSSING, *J. pr.* [2] **41**, 391). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Natriumamalgam reduziert zu Benzolsulfinsäure und Ammoniak, Zinkstaub und Eisessig erzeugen Thiophenol und Ammoniak.

Phenylsulfon-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Darst.* Man behandelt eine alkoh. Lösung von Phenylsulfon-essigsäure mit Salzsäure (R. OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 343). Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium (dargestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumäthylat zu einer Lösung der Säure in absol. Alkohol) mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester, erhitzt 4—5 Stdn. auf dem Wasserbade, destilliert dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser; es fällt hierbei ein Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen größtenteils erstarrt und dann aus absol. Alkohol umkrystallisiert wird (MICHAEL, COMEY, *Am.* **5**, 116). — Lange Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (VATER, *J. pr.* [2] **30**, 343; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 350). F: 45° (M., C.), 41—42° (R. O.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser (R. O.). — Zersetzt sich beim Sieden in CO_2 und Methylphenylsulfon (R. O., W. O., *J. pr.* [2] **36**, 431). Vermischt man den geschmolzenen Ester mit konz. Natronlauge, so wird er sofort verseift (R. O.). Gibt mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat 3-Phenylsulfon-cumarin $C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot O$ (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 644). — $NaC_{10}H_{11}O_4S$. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen des Esters und Natriumäthylat in absol. Alkohol (M., C.). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol (M., C.). Bei der trocknen Destillation des Salzes entstehen hauptsächlich Methylphenylsulfon, daneben Thiophenol, Diphenylsulfid, wenig Äthylphenylsulfid, Natriumsulfid und Natriumcarbonat (R. O., RÖSSING, *B.* **22**, 1453). Durch Einw. von Jod in Alkohol entsteht Methylphenylsulfon (Rö., *J. pr.* [2] **41**, 381). Das Natriumatom ist durch Alkyle austauschbar (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 96), läßt sich aber nicht durch Säureradikale ersetzen (Rö.).

Phenylsulfon-essigsäure-chlorid $C_8H_7O_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf trockne Phenylsulfonessigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 559). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 58°.

Phenylsulfon-essigsäure-amid $C_8H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsulfon-essigsäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 345). Beim Erhitzen einer mit wenig Alkohol durchfeuchteten Mischung von Chloracetamid und benzolsulfinsaurem Salz im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 205). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 153° (O.), 156° (T., H.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (O.), schwer in Äther (T., H.).

Kaum löslich in kaltem Wasser (O.). Gibt mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol bei ca. 40° Phenylsulfon-oximinoessigsäure-amid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ (T., Lux, *Ar.* **247**, 637). Liefert mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat 3-Phenylsulfon-cumarin (T., L., *Ar.* **247**, 643). — $Hg(C_8H_8O_3NS)_2$. Undeutliche Krystalle. F: 213—215° (Zers.) (O.).

N-[Phenylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[Phenylsulfon-acetyl]-urethan $C_{11}H_{13}O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[Chloracetyl]-urethan und benzolsulfinsaurem Natrium (Frerichs, *Ar.* **237**, 289). — Nadeln (aus Wasser). F: 69°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Zersetzt sich mit siedender wäßr. Natronlauge in Phenylsulfon-essigsäure, Äthylalkohol, Kohlensäure und Ammoniak, mit kalter alkoh. Kalilauge in Phenylsulfon-essigsäure und Urethan, mit siedender alkoh. Kalilauge in Methylphenylsulfon, Äthylalkohol, Kohlensäure und Ammoniak.

N-[Phenylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-isobutylester $C_{13}H_{17}O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 81°; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (F., *Ar.* **237**, 291).

N-[Phenylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-isoamylester $C_{14}H_{19}O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* analog den beiden vorhergehenden Verbindungen. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73,5°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (F., *Ar.* **237**, 292).

N-[Phenylsulfon-acetyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff und benzolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, leichter in heißem Alkohol. — Zersetzt sich mit siedender wäßr. Natronlauge zu Phenylsulfonessigsäure, Kohlensäure und Ammoniak, mit kalter alkoh. Kalilauge zu Phenylsulfonessigsäure und Harnstoff, mit siedender alkoh. Kalilauge zu Methylphenylsulfon, Kohlensäure und Ammoniak.

N-Methyl-N'-[phenylsulfon-acetyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (F., *Ar.* **237**, 295).

Phenylsulfon-acetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Phenylsulfon-essigsäure-nitril, zu der man die theoretische Menge absol. Alkohols gefügt hat (Troeger, Hille, *J. pr.* [2] **71**, 230). — $C_{10}H_{13}O_3NS + HCl$. Kryställchen.

Phenylsulfon-essigsäure-nitril $C_8H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Chloracetonitril und wenig Alkohol im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 225). — Nadeln. F: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 226). — Wird bei 1-tägigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Eisessig im geschlossenen Rohr im Wasserbade zu Phenylsulfon-essigsäure verseift (T., Vasterling, *J. pr.* [2] **72**, 338). Gibt in heißer alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak Phenylsulfon-thioessigsäureamid (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 232). Mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylat entsteht Phenylsulfon-oximinoessigsäure-nitril (S. 311) (Troeger, Prochnow, *J. pr.* [2] **78**, 136). Liefert mit Natriumäthylat, Äthylbromid und wenig absol. Alkohol Phenylsulfon-diäthylessigsäure-nitril (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 325). Gibt mit Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge o-Phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 126).

Phenylsulfon-acetamidoxim, Phenylsulfon-äthenylamidoxim $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Phenylsulfon-essigsäure-nitril mit konz. wäßr. Lösungen von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Troeger, Volkmer, *J. pr.* [2] **71**, 237). — Krystallisiert aus warmem Alkohol in Prismen oder Blättchen mit $^1/_2$ oder 1 Mol. H_2O. F: ca. 158°.

Phenylsulfon-thioessigsäure-amid $C_8H_9O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer heißen alkoh.-ammoniakalischen Lösung von Phenylsulfon-essigsäure-nitril mit Schwefelwasserstoff (Troeger, Hille, *J. pr.* [2] **71**, 231). — Gelblichweiße Krystalle. F: 170°. — $NaC_8H_8O_2NS_2$. *Darst.* Aus Phenylsulfon-thioessigsäure-amid und Natriumäthylat in absol. Alkohol; man versetzt die Lösung mit absol. Äther (Troeger, Lindner, *J. pr.* [2] **78**, 19). Löslich in Wasser und heißem Alkohol unter Spaltung.

α-Phenylsulfon-propionsäure $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einkochen einer Lösung von α-brom-propionsaurem Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium (Otto, *J. pr.* [2] **40**, 548). Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und benzolsulfinsaurem Natrium; man verseift den entstandenen Ester mit Natronlauge (O.). — *Darst.* Durch Oxydation von α-Phenylthio-propionsäure (darstellbar aus α-brom-propionsaurem Kalium

und Kaliumthiophenolat) mit Kaliumpermanganat (RAMBERG, *Ph. Ch.* **34**, 587). — Kleine Nadeln. F: 115—116° (O.). Löslich in Äther, siedendem Benzol, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol (O.). — Einw. von Brom: RAMBERG. — $NaC_9H_9O_4S$. Sehr leicht löslich in Wasser (O.). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser (O.). Zerfällt bei 110° in Soda und Äthylphenylsulfon (O.). — $Ba(C_9H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (O.).

β-Phenylsulfon-propionsäure $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Präparat von Otto. *B.* Man neutralisiert ein äquivalentes Gemisch aus Benzolsulfinsäure und β-Jod-propionsäure mit Soda, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen; die Schmelze löst man in Wasser und kocht die Lösung mit überschüssiger Salzsäure (OTTO, *B.* **21**, 95). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 123—124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Äther, leicht in heißem Alkohol. — Wird von Zink und Salzsäure nicht verändert. Natriumamalgam spaltet Benzolsulfinsäure ab. Die wäßr. Lösung wird von Chlor oder Brom nicht zersetzt. Das Kaliumsalz wird von Kali bei 180° nicht angegriffen, bei 280° aber völlig zerlegt. — $KC_9H_9O_4S + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Äußerst löslich in Wasser, weit weniger in absol. Alkohol.

Präparat von Posner. *B.* Man läßt 8 g Acrylsäure und 16 g Thiophenol in 10 ccm Eisessig 4 Wochen stehen und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat in Tetrachlorkohlenstoff (POSNER, *B.* **40**, 4790). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

α-Phenylsulfon-buttersäure $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert äquimolekulare Mengen α-Brom-buttersäure und Benzolsulfinsäure mit Soda und dampft ein, wobei die Reaktion stets neutral gehalten werden muß; man erhitzt den Rückstand einige Zeit auf 100°, löst dann in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus; man verdunstet die äther. Lösung, löst den Rückstand in Wasser, kocht die Lösung längere Zeit, filtriert und schüttelt die Lösung mit Äther aus (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 996). Aus dem Äthylester durch alkoh. Kalilauge (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 322). Siehe auch Bildung des Äthylesters. — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 78; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 352). F: 123—124° (O., O.; T., U.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (O., O.). — Zerfällt beim Destillieren oder beim Erhitzen mit Ätzkali auf 100° in Kohlendioxyd und Propylphenylsulfon (O., O.). — Natriumsalz. Sirup. Spaltet bei 110° Kohlendioxyd ab (T., U.). — $AgC_{10}H_{11}O_4S$. Blättchen (aus Wasser) (T., U.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_4S)_2$. Glasartige Masse. Löslich in Wasser (T., U.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4S)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (O., O.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenylsulfon-essigsäure-äthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 66; M., *B.* **23**, 670; *J. pr.* [2] **60**, 96). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und α-Brom-buttersäure-äthylester bei längerem Kochen mit Alkohol (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 321). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 352). F: 62° (M., P.), 60—61° (T., U.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Ligroin, leicht in Äther, Benzol und Essigester (M., P.), löslich in Alkohol und Eisessig (T., U.). — Wird von alkoh. Kalilauge bei 140° zerlegt in CO_2, Alkohol und Propylphenylsulfon (M., P.).

Chlorid $C_{10}H_{11}O_3ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf α-Phenylsulfon-buttersäure (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 347). — Krystalle (aus Benzol). F: 48°.

α-Phenylsulfon-isobuttersäure $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen des Esters mit alkoh. Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 329). — Krystalle (aus Essigester). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 79; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 352). — $NaC_{10}H_{11}O_4S + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4S)_2$. Blättchen (aus Wasser).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Salz und α-Brom-isobuttersäure-äthylester durch 30-stdg. Kochen mit Alkohol oder durch Erhitzen unter Druck bei 140—150° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 329). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). Rhombisch bipyramidal (B., *R. A. L.* [5] **3** I, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 353). F: 38—39°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{11}O_3ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Phenylsulfon-isobuttersäure (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349). — Krystalle (aus Benzol). F: 37°.

[Diäthyl-cyan-methyl]-phenyl-sulfon, γ-Phenylsulfon-γ-cyan-pentan, Phenylsulfon-diäthylessigsäure-nitril $C_{13}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril, Natriumäthylat und Äthylbromid im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 325). — Tafeln (aus Alkohol). F: 78°.

Phenylsulfon-diisopropyl-thioessigsäure-amid $C_{14}H_{21}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]_2 \cdot CS \cdot NH_2$. Man löst 1 Mol.-Gew. Phenylsulfon-essigsäure-nitril in einer sehr konz. absol.-alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, läßt auf die so erhaltene Dinatrium-Verbindung Isopropylbromid einwirken und erhitzt das nunmehr vorliegende ölige Phenylsulfon-diisopropylessigsäure-nitril mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 339; vgl. *J. pr.* [2] **72**, 325, 327). — Gelblicher voluminöser Körper.

α-Phenylthio-crotonsäure vom Schmelzpunkt 86°, „α-Phenylthio-crotonsäure" $C_{10}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von „α-chlor-crotonsaurem" Natrium (Bd. II, S. 414) mit Natriumthiophenolat und absol. Alkohol (AUTENRIETH, *A.* **254**, 246). — Lange Nadeln (aus Wasser), tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Spaltet bei 150° CO_2 ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder konz. Salzsäure. — Kaliumsalz. Zerfließliche Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 4,8 Tln. 96%igem Alkohol). — Silbersalz. Krystallpulver (aus heißem Wasser).

α-Phenylthio-crotonsäure vom Schmelzpunkt 80°, „α-Phenylthio-isocrotonsäure" $C_{10}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von „α-chlor-isocrotonsaurem" (Bd. II, S. 415) Natrium mit Natriumthiophenolat und absol. Alkohol (A., *A.* **254**, 248). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Verliert bei 160—165° CO_2. — Kaliumsalz. Zerfließliche Nadeln. 1 Tl. löst sich in 9,6 Tln. 96%igem Alkohol.

β-Phenylthio-crotonsäure vom Schmelzpunkt 157—158°, „β-Phenylthio-crotonsäure" $C_{10}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus „β-chlor-crotonsaurem" Natrium (Bd. II, S. 416), Natriumthiophenolat und Alkohol (A., *A.* **254**, 230). — Monokline Tafeln (C. SCHMIDT; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 297). F: 157—158°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in CO_2 und Isopropenyl-phenyl-sulfid (S. 299). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 12 Tln. kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther. — Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure wird Thiophenol abgespalten. — $Ba(C_{10}H_9O_2S)_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen oder feine Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in absol. Alkohol.

β-Phenylsulfon-crotonsäure vom Schmelzpunkt 158°, „β-Phenylsulfon-crotonsäure" $C_{10}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung von „β-chlor-crotonsaurem" Natrium (Bd. II, S. 416) und benzolsulfinsaurem Natrium im Druckrohr auf 160—180° (A., *A.* **259**, 343). — Stark glänzende Blätter (aus Wasser). F: 158°. 1 Tl. löst sich in 262 Tln. Wasser bei 15° und in 4 Tln. siedendem Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Geht bei 20-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—210° in „β-Phenylsulfon-isocrotonsäure" (s. u.) über. — $KC_{10}H_9O_4S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Faserige Krystallmasse. Zerfließlich. 1 Tl. löst sich in 3 Tln. Alkohol. — $Cu(C_{10}H_9O_4S)_2 + H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $AgC_{10}H_9O_4S$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198—200°. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{10}H_9O_4S)_2 + 7H_2O$. Große Tafeln (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_9O_4S)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_{10}H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Große Krystalle (aus Wasser).

β-Phenylthio-crotonsäure vom Schmelzpunkt 176—177°, „β-Phenylthio-isocrotonsäure" $C_{10}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$-stdg. Erwärmen von 10 Tln. β.β-Bis-phenylthio-buttersäure-äthylester, gelöst in 50 Tln. Alkohol, mit 50 Tln. 10%iger Natronlauge (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1791). Aus „β-chlor-isocrotonsaurem" Natrium (Bd. II, S. 417) und Natriumthiophenolat in Alkohol (E., B., *B.* **19**, 1794; AUTENRIETH, *A.* **254**, 228). — Große Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 176—177° unter Abgabe von CO_2 und Bildung von Isopropenyl-phenyl-sulfid (E., B.; A.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol, Petroläther (E., B.) und Chloroform (A.); löslich in 50 Tln. kaltem Alkohol (E., B.; A.). Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Wird durch Kochen mit Kalilauge langsam zersetzt, unter Abspaltung von Thiophenol (E., B.; A.). — $AgC_{10}H_9O_2S$. Amorpher Niederschlag (E., B.). — $Ba(C_{10}H_9O_2S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (E., B.); fast unlöslich in Alkohol (A.).

β-Phenylsulfon-crotonsäure vom Schmelzpunkt 126—127°, „β-Phenylsulfon-isocrotonsäure" $C_{10}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung von „β-chlor-isocrotonsaurem" Natrium (Bd. II, S. 417) mit benzolsulfinsaurem Natrium auf 140—150° (AUTENRIETH, *A.* **259**, 336). Aus 1 Mol.-Gew. β.β-Bis-phenylsulfon-buttersäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. KOH in konz. Lösung in der Kälte (A.).

Beim Erhitzen von „β-Phenylsulfon-crotonsäure" (S. 318) im geschlossenen Rohr auf 200° bis 210° (A.). — Blättrige Nadeln (aus Wasser). F: 126—127°. 1 Tl. Säure löst sich in 387,6 Tln. Wasser von 15° und in 20 Tln. siedendem Wasser. — Durch Zinn und Salzsäure wird Thiophenol abgespalten. Beim Kochen mit Kalilauge wird Benzolsulfinsäure abgespalten. Vereinigt sich nicht mit Brom. — $KC_{10}H_9O_4S + 3H_2O$. Große Tafeln. Verwittert an der Luft. 1 Tl. löst sich in 16 Tln. Alkohol. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_9O_4S$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. Zersetzt sich bei 240—245°. — $Mg(C_{10}H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_9O_4S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Glänzende Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Zn(C_{10}H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 120° im Krystallwasser.

Phenylsulfon-allyl-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-äthylester, Natriumäthylat und Allyljodid (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 67). — Prismen (aus Alkohol). F: 64,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in siedendem Wasser.

β-Phenylthio-α.β-dimethyl-acrylsäure $C_{11}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot S\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Bis-phenylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester beim Kochen mit Alkali (POSNER, *B.* **34**, 2665). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 120° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die erst bei 151° klar wird. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

β-Phenylthio-β-methyl-α-äthyl-acrylsäure $C_{12}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot S\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Bis-phenylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester beim Kochen mit Alkali (POSNER, *B.* **34**, 2668). — Krystalle. Sintert bei 88° und schmilzt bei 91° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ca. 100° klar wird. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

α-Oxy-β-phenylthio-isobuttersäure $C_{10}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man mischt 7—8 g Kaliumcyanid mit der äther. Lösung von 10 g Acetonyl-phenyl-sulfid (S. 306), tröpfelt langsam in 8—9 Tagen konz. Salzsäure hinzu und läßt noch 8—9 Tage stehen; dann verdunstet man die äther. Lösung und behandelt das rückständige Nitril im Kältegemisch mit absol.-alkoholischer Salzsäure; den gebildeten Ester verseift man durch alkoh. Kalilauge (DELISLE, *A.* **260**, 256). — Feine Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 97°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — $AgC_{10}H_{11}O_3S$. Nadeln (aus kochendem Wasser). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln oder Warzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser.

α-Oxy-β-phenylsulfon-isobuttersäure $C_{10}H_{12}O_5S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen, auf 0° abgekühlten Lösung von α-Oxy-β-phenylthio-isobuttersäure mit $^1/_2$%iger Kaliumpermanganatlösung (DELISLE, *A.* **260**, 260). — Prismen (aus Äther). F: 120—121°. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Äther. — $KC_{10}H_{11}O_5S + 2H_2O$. Lange Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_{11}O_5S)_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5S)_2$ (bei 100°). Amorph.

Phenylthio-fumarsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot S\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Acetylendicarbonsäure-diäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 1182). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 201—202°. D_{21}^{21}: 1,1618.

Phenylthio-chloressigsäure, α-Chlor-S-phenyl-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_5\cdot S\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylsulfoxyd-essigsäure und Chlorwasserstoff (PUMMERER, *B.* **42**, 2289). — Vier- und sechseckige Tafeln (aus Benzol-Petroläther), Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 69—72°. Sehr leicht löslich in üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Wasser Glyoxylsäure und Thiophenol. Entwickelt beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure Salzsäure.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2ClS = C_6H_5\cdot S\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsulfoxyd-essigsäure und alkoh. Salzsäure bei 0° (PUMMERER, *B.* **42**, 2290). — Flüssig. $Kp_{14,5}$: 158—160°. Löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Thiophenol.

Phenylsulfon-bromessigsäure-bromamid $C_8H_7O_3NBr_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von Phenylsulfon-essigsäure-amid mit einer Lösung von Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 212). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Setzt in Eisessiglösung aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Gibt mit 30%iger Kalilauge auf dem Wasserbade Dibrommethyl-phenyl-sulfon.

Bis-phenylthio-essigsäure $C_{14}H_{12}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt in einen großen Überschuß von Thiophenol, durch welches Chlorwasserstoff geleitet wird, allmählich 10 g glyoxylsaures Kalium ein (OTTO, TROEGER, *B.* **25**, 3426). — Monokline (?) (KLOOS,

B. **25**, 3427) Prismen (aus Alkohol). F: 104—106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Kaliumpermanganat oxydiert zu Bis-phenylsulfon-methan.

α-Oxy-α-phenylthio-propionsäure $C_9H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen Thiophenol und Brenztraubensäure, gelöst in der 30-fachen Menge Benzol (BAUMANN, *B.* **18**, 263). — Kurze dicke Prismen. Geruchlos (B.). F: 87° (B.). Bei 100° zum Teil ohne Zersetzung flüchtig (B.). Zerfällt bei höherer Temperatur in Brenztraubensäure und Thiophenol (B.). Unzersetzt löslich in Alkohol und Benzol (B.). — Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes augenblicklich in Thiophenol und Brenztraubensäure gespalten (B.). Wird durch Chlorwasserstoff und überhaupt durch wasserentziehende Mittel in Brenztraubensäure und α.α-Bis-phenylthio-propionsäure umgewandelt (B.; ESCALES, B., B. **19**, 1787). PCl_5 wirkt in der Kälte ein unter Bildung von Diphenyldisulfid und Brenztraubensäure, die durch PCl_5 weiter verändert wird (B.). Durch Einw. von PCl_3 oder $POCl_3$ entsteht α.α'-Bis-phenylthio-dilactylsäure (s. u.) (B.).

α.α'-Bis-phenylthio-dilactylsäure $C_{18}H_{18}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-Oxy-α-phenylthio-propionsäure mit einer Lösung von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol; man gießt die Lösung ab und verdunstet (BAUMANN, B. **18**, 266). — Gelber Sirup, der bei starkem Abkühlen fest wird. Zersetzt sich bei langem Stehen mit Wasser unter Abspaltung von Thiophenol. — Die Salze sind amorph. — $Ag_2C_{18}H_{16}O_5S_2$. Gelblichweißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Ammoniak.

α-Äthylthio-α-phenylthio-propionsäure, Brenztraubensäure-äthylphenylmercaptol $C_{11}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C(S \cdot C_2H_5)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in Chloroform zunächst mit 1 Mol.-Gew. Äthylmercaptan und das entstehende Produkt dann mit 1 Mol.-Gew. Thiophenol (POSNER, *B.* **36**, 302). — Farblose Kryställchen (aus Benzol). F: 98—99°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chloroform entsteht α-Äthylsulfon-α-phenylsulfon-äthan (S. 305).

α.α-Bis-phenylthio-propionsäure, Brenztraubensäure-diphenylmercaptol $C_{15}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über erwärmte α-Oxy-α-phenylthio-propionsäure, neben Brenztraubensäure (BAUMANN, B. **18**, 264). — *Darst.* Durch Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über ein gelinde erwärmtes Gemenge aus 2 Mol.-Gew. Brenztraubensäure und 3 Mol.-Gew. Thiophenol; man löst das Produkt in Soda und fällt die Lösung durch Salzsäure (ESCALES, BAUMANN, B. **19**, 1787). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 116—117°, zersetzt sich bei höherer Temperatur (E., B., B. **19**, 1787). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B.), etwas schwerer in Petroläther (E., B., B. **19**, 1788). — Wird von verd. Kaliumpermanganatlösung zu Äthyliden-bis-phenylsulfon (S. 305) oxydiert (E., B., B. **19**, 2815). Durch Natriumamalgam in wäßr. Lösung oder durch Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung wird leicht Thiophenol abgespalten (E., B., *B.* **19**, 1788). Wird durch Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure nicht zersetzt (E., B., *B.* **19**, 1788). Alkoh. Ammoniak wirkt bei 140° nicht ein (E., B., B. **19**, 1788). — $NaC_{15}H_{13}O_2S_2$. Blumenkohlartige Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge (E., B., *B.* **19**, 1788). — $Ba(C_{15}H_{13}O_2S_2)_2 + 2H_2O$. Lange seideglänzende Nadeln (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser (E., B., *B.* **19**, 1788). Der Äthylester und das Chlorid sind nicht destillierbare Öle (E., B., B. **19**, 1788).

Amid $C_{15}H_{15}ONS_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Dicke Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 92—93° (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1789).

α-Brom-α-phenylsulfon-propionsäure $C_9H_9O_4BrS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen von α-Phenylsulfon-propionsäure mit Brom in Gegenwart von Wasser oder Äther (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 551). — Kleine dicke Prismen oder feine Nadeln. F: 134°. — Zerfällt leicht beim Erwärmen der wäßr. Lösung, namentlich in Gegenwart von Alkali, in CO_2 und [α-Brom-äthyl]-phenyl-sulfon.

α-Brom-α-phenylsulfon-buttersäure $C_{10}H_{11}O_4BrS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-buttersäure und trocknem Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 338). — Pulver. F: 114—115°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_4BrS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-buttersäure-äthylester und Brom im Druckrohr bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 343). — Krystalle. Läßt sich aus verd. Alkohol nicht umkrystallisieren, sondern wird hierbei verseift.

β.β-Bis-phenylthio-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-diphenylmercaptol $C_{18}H_{20}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In ein Gemisch aus 2 Mol.-Gew. Thiophenol und 1 Mol.-Gew. Acetessigester leitet man bei höchstens 60—70° 1/4 Stde.

Chlorwasserstoff ein; man läßt das Gemisch einige Stunden stehen, wäscht es dann mit Soda und krystallisiert es aus Alkohol um (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1790). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol), lange Prismen (aus Petroläther). F: 57—58° (E., B.). Nicht flüchtig (E. B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Petroläther und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (E., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Benzol (AUTENRIETH, *A.* **259**, 367) oder in Eisessig (POSNER, *B.* **34**, 2660) β.β-Bis-phenylsulfon-buttersäure-äthylester. Mit gleichem Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure spaltet beim Erwärmen Thiophenol ab, gegen konz. Salzsäure ist β.β-Bis-phenylthio-buttersäure-äthylester viel beständiger (E., B.). Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (E., B.). Alkalien bewirken sehr leicht Spaltung in „β-Phenylthio-isocrotonsäure" (S. 318), Äthylalkohol und Thiophenol (E., B.).

β.β-Bis-phenylsulfon-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von β.β-Bis-phenylthio-buttersäure-äthylester, gelöst in Benzol, mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung (AUTENRIETH, *A.* **259**, 367). — Kleine glänzende Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 97° (A.), 98—99° (POSNER, *B.* **34**, 2660). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (A.). — Löst sich in konz. kalter Kalilauge, dabei in „β-Phenylsulfon-isocrotonsäure" (S. 318 bis 319), Äthylalkohol und Benzolsulfinsäure zerfallend (A.).

γ.γ-Bis-phenylthio-n-valeriansäure, Lävulinsäure-diphenylmercaptol $C_{17}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure und 2 Mol.-Gew. Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1795). — Glänzende Prismen (aus Äther-Chloroform), tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (?) (POSNER, *B.* **34**, 2652, 2656). F: 68—69° (E., B.), 67° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Petroläther (E., B.), schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (P.). — Die Lösung in Eisessig liefert beim Schütteln mit heißer Kaliumpermanganatlösung γ.γ-Bis-phenylsulfon-n-valeriansäure (P.). Wird von Alkalien schwer angegriffen (E., B.). Wird durch Erwärmen mit konz. Salzsäure leicht gespalten in Thiophenol und Lävulinsäure (E., B.). — $Ba(C_{17}H_{17}O_2S_2)_2$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (E., B.).

γ.γ-Bis-phenylthio-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-diphenylmercaptol $C_{19}H_{22}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Thiophenol durch Kondensation mit Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **34**, 2655). — Öl. Liefert bei 1-stdg. Kochen mit Alkali Lävulinsäure-diphenylmercaptol (s. o.).

γ.γ-Bis-phenylsulfon-n-valeriansäure $C_{17}H_{18}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ.γ-Bis-phenylthio-n-valeriansäure in Eisessig durch Oxydation mit heißer Kaliumpermanganatlösung (POSNER, *B.* **34**, 2652). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

γ.γ-Bis-phenylsulfon-n-valeriansäure-äthylester $C_{19}H_{22}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ.γ-Bis-phenylthio-n-valeriansäure-äthylester durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats (POSNER, *B.* **34**, 2655). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112° bis 113°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser. Liefert bei der Verseifung mit verd. Natronlauge γ.γ-Bis-phenylsulfon-n-valeriansäure.

β.β-Bis-phenylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester, α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-diphenylmercaptol $C_{19}H_{22}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und Thiophenol durch Kondensation mit Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **34**, 2664). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. — Liefert bei längerem Kochen mit Alkali β-Phenylthio-α.β-dimethyl-acrylsäure (S. 319).

β.β-Bis-phenylsulfon-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{22}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorstehenden Verbindung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **34**, 2665). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol; Eisessig. — Bei Verseifung auf gewöhnlichem Wege tritt Zersetzung ein. Nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten und Zersetzung des verseiften Produktes mit Schwefelsäure unter Kühlung entsteht eine Säure, die aber außerordentlich zersetzlich ist und nicht gereinigt werden kann.

β.β-Bis-phenylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester, α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-diphenylmercaptol $C_{20}H_{24}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Thiophenol und α-Äthyl-acetessigester (AUTENRIETH, *A.* **259**, 371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

β.β-Bis-phenylsulfon-α-äthyl-buttersäure-äthylester $C_{20}H_{24}O_6S_2$ = $(C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung der vorstehenden Verbindung in Benzol mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (Au., *A.* **259**, 372). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

α.α-Bis-phenylthio-bernsteinsäure-diäthylester, Oxalessigester-diphenylmercaptol $C_{20}H_{22}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot S)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Phenylthio-fumarsäure-diäthylester (S. 319) aus Natriumthiophenolat und Acetylendicarbonsäurediäthylester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — Prismen (aus Äther). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Phenylthio-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäure-äthylester und Natriumthiophenolat (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2982). — Öl. Zersetzt sich unter Bildung von Diphenyldisulfid bei 60—70°, oder schon bei gewöhnlicher Temperatur nach monatelangem Stehen im Exsiccator.

β-Phenylthio-lävulinsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Brom-lävulinsäure-äthylester und gekühltem Natriumthiophenolat (DELISLE, *B.* **22**, 309). — Flüssig. Kp_{15}: 196—197°.

[β-Äthylamino-äthyl]-phenyl-sulfon, Äthyl-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin, β-Phenylsulfon-diäthylamin $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylen-bis-phenylsulfon mit Wasser und überschüssigem Äthylamin im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 80°; man destilliert das überschüssige Äthylamin ab und extrahiert mit Äther (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 337). — $C_{10}H_{15}O_2NS + HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 130°. Äußerst leicht löslich in Wasser.

Bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin, β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylamin $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 30 g Äthylen-bis-phenylsulfon mit 300 ccm 10%igem wäßr. Ammoniak unter geringem Überdruck; das beim Erkalten auskrystallisierte Produkt wird abfiltriert; einen weiteren Anteil desselben gewinnt man durch Schütteln der Lösung, die vorwiegend das bei der Reaktion abgespaltene benzolsulfinsaure Ammonium enthält, mit Benzol (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 324). Entsteht auch bei der Einw. von Ammoniak auf [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon, auf β-Phenylsulfon-äthylalkohol und auf β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthyläther (OTTO). — Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). Triklin (VATER, *J. pr.* [2] **40**, 531; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 274). F: 77—78°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem Wasser und Äther, sehr reichlich in siedendem Benzol und Alkohol. — $C_{16}H_{19}O_4NS_2 + HCl$. Seideglänzende Nadeln. F: 192—193°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Wasser. — Nitrat. Wenig lösliche Nadeln. F: 189—190° (Zers.?). — $2C_{16}H_{19}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Wasser.

Methyl-bis-[β-phenylsulfon-äthyl]-amin $C_{17}H_{21}O_4NS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylamin mit Methyljodid und Alkohol auf 115° (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 335). Dasselbe ist ölig. — $C_{17}H_{21}O_4NS_2 + HCl$. Nadeln oder Quadrattafeln. F: 220—221° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Disulfon aus Amino-aceton-diphenylmercaptol, β.β-Bis-phenylsulfon-α-amino-propan $C_{15}H_{17}O_4NS_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Phthalsäure und viel Äthyliden-bis-phenylsulfon bei der Spaltung von β.β-Bis-phenylsulfon-α-phthalimido-propan mit Salzsäure bei 180—190° (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2768). — Flockiger Niederschlag (aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge). — $2C_{15}H_{17}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 135°, wird bei 150° klar, ohne zu schmelzen, zersetzt sich bei höherer Temperatur.

[β-Amino-β-carboxy-äthyl]-phenyl-sulfid, β-Phenylthio-α-amino-propionsäure, S-Phenyl-cystein $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Beim Kochen von Phenylmercaptursäure (S. 323) mit verd. Schwefelsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **5**, 337). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser oder aus verd. Ammoniak). Zersetzt sich oberhalb 160°, ohne zu schmelzen (B., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien (B., P.). — Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet (B., P.). — Kupfersalz. Hellblauer krystallinischer Niederschlag; fast unlöslich in Wasser und Ammoniak (B., P.).

Optisch aktive β-Phenylthio-α-acetamino-propionsäure, Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Beim Behandeln von p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) mit Natriumamalgam (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **5**, 335). — Glänzende Krystalle von tetra- und oktaedrischer Form (B., P.). F: 142—143° (B., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol (B., P.). $[\alpha]_D$: —9,3° (in Alkohol, p = 20); das Natriumsalz hat in alkal. Lösung $[\alpha]_D$: +4,2° [p (auf die freie Säure berechnet) = 8] (B., *B.* **15**, 1732; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 477). — Wird von Kaliumpermanganat in verd. schwach alkal. Lösung zu β-Phenylsulfon-α-acetamino-propionsäure oxydiert (KÖNIG, *H.* **16**, 536). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoff wird Thiophenol abgespalten (B., P.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure sehr leicht in Essigsäure und S-Phenyl-cystein (B., P.). — Ist eine starke Säure (B., P.). — Silbersalz. Amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt (B., P.). — $Ba(C_{11}H_{12}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 140°; verliert das Krystallwasser bei 180° (B., P.).

β-Phenylsulfon-α-acetamino-propionsäure $C_{11}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Beim Behandeln von Phenylmercaptursäure mit verd. schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung (KÖNIG, *H.* **16**, 536). Aus β-[4-Brom-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure (S. 334) mit Natriumamalgam (K.). — Kleine Prismen. F: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Zerfällt oberhalb 183° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Essigsäure. — $AgC_{11}H_{12}O_5NS$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{12}O_5NS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthyl-phenyl-disulfid $C_8H_{10}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Diäthyldisulfid und Diphenyldisulfid beim Versetzen einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophenol und 1 Mol.-Gew. Äthylmercaptan mit 2 At.-Gew. Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3135). Entsteht auch neben Diäthyldisulfid durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Äthylmercaptan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (O., R., *B.* **19**, 3136). Entsteht neben Diäthyldisulfid und Diphenyldisulfid beim Erhitzen von Diphenyldisulfoxyd (S. 324) mit Äthylmercaptan auf 110—120° (O., R., *B.* **19**, 3137). — Mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther; schwerer als Wasser; stark lichtbrechend (O., R., *B.* **19**, 3136). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Kaliumäthylmercaptid, Kaliumthiophenolat, äthansulfinsaures Kalium und benzolsulfinsaures Kalium (O., R., *B.* **20**, 190).

Diphenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Thiophenol beim Stehen an der Luft (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **17**, 63; *A.* **149**, 249), besonders in alkoh.-ammoniakalischer Lösung (VOGT, *A.* **119**, 150); dabei tritt intermediär H_2O_2 auf (ENGLER, BRONIATOWSKI, *B.* **37**, 3274). Bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (VOGT) vom spezifischen Gew.: 1,11—1,12 (OTTO, *A.* **143**, 213), mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3803), mit Chromsäuregemisch (KEKULÉ, SZUCH, *Z.* **1867**, 194), mit Tellurtetrachlorid (ROHRBAECH, *A.* **315**, 13), mit Jod (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 438) bezw. mit Natronlauge und Jod (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 330), mit Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd oder durch elektrolytische Oxydation in alkal. Lösung (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 47, 48). Durch Erhitzen von Thiophenol mit Schwefel (WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 408) oder durch Schütteln einer alkal. Lösung von Thiophenol mit Schwefel (HOLMBERG, *A.* **359**, 83). Diphenyldisulfid entsteht ferner aus Thiophenol bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (STENHOUSE), von Schwefeltrioxyd (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1638) oder von Chlorsulfonsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2065), von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 oder Thionylchlorid $SOCl_2$, letztenfalls neben Diphenyl-trisulfid und -tetrasulfid (TASKER, JONES, *Soc.* **95**, 1911), oder von Nitrosylchlorid (T., J.). Mit Phosphoroxychlorid erhält man aus Thiophenol beim Erhitzen auf 100° (T., J.) oder beim Schütteln der alkal. Lösung unter Kühlung (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **33**, 2111) Diphenyldisulfid und Triphenyltrithiophosphat $(C_6H_5\cdot S)_3PO$. Quantitativ dagegen entsteht Diphenyldisulfid aus Thiophenol durch Einw. von Phosphorpentachlorid (oder -pentabromid) bei —15° (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 4257; vgl. VOGT). Quecksilberthiophenolat zerfällt bei der Destillation in Diphenyldisulfid und Quecksilber (OTTO, DREHER, *A.* **154**, 179). — Diphenyldisulfid entsteht auch bei 3-stdg. gelindem Sieden von 1 Mol.-Gew. Diphenylsulfid mit 1 At.-Gew. Schwefel (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2815). Beim Kochen von Diphenyldisulfoxyd mit Kalilauge, neben benzolsulfinsaurem Kalium (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1236). — Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 3 Mol.-Gew. Thiophenol auf 110° (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1589). Durch

Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfinsäure-äthylester (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 161, 188). Aus Benzolsulfonsäurehydrazid durch Einw. von Jod oder beim Erhitzen für sich (CU., LO., *J. pr.* [2] **58**, 169). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Benzolsulfonsäurechlorid (CLEVE, *B.* **21**, 1100). Durch Einw. von pulverisiertem Schwefel auf eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung der Reaktionsmasse durch salzsäurehaltiges Wasser; gleichzeitig entstehen Thiophenol und Diphenylsulfid (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] **29**, 690; W., *Bl.* [4] **5**, 407; TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 761; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 12). — Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine siedende nicht zu verdünnte Lösung von Phenylhydrazin in Benzol (MICHAELIS, RUHL, *B.* **23**, 475).

Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (STENHOUSE), 60° (VOGT), 59—60° (WUYTS). Kp: 310° (unkorr.) (GRAEBE, *A.* **174**, 189); Kp_{15}: 191—192° (KRA., VOR.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (VOGT), sehr leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (STENHOUSE). — Zerfällt bei längerem Kochen in Schwefel und Diphenylsulfid (GRAEBE). Wird von Salpetersäure zu Benzolsulfonsäure oxydiert (VOGT). Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig Diphenyldisulfoxyd (HINSBERG, *B.* **41**, 2838). Geht bei der Reduktion mit Zink und Salz- bezw. Schwefelsäure (VOGT; OTTO, *A.* **143**, 213) oder mit Zinkstaub in neutralem Medium (OTTO, *B.* **10**, 940) oder mit HI und rotem Phosphor (STENHOUSE) oder bei elektrolytischer Reduktion (TAB., *A. ch.* [8] **15**, 49) in Thiophenol über. Trocknes Chlor wirkt substituierend, mit feuchtem Chlor entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1637). Einw. von Brom: WHEELER, *Z.* **1887**, 436. Liefert bei der Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid bei 0° Hexabromdiphenyldisulfid (S. 335) (TAB., *Bl.* [4] **1**, 742; *A. ch.* [8] **15**, 51). Heiße alkoh. Kalilauge erzeugt Kaliumthiophenolat und benzolsulfinsaures Kalium (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1637); erfolgt die Spaltung in Gegenwart von Benzylchlorid, so entstehen Phenylbenzyl-sulfid und Phenyl-benzyl-sulfon (FROMM, *B.* **41**, 3403). Bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Kaliumsulfid entsteht Kaliumthiophenolat (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3129). Diphenyldisulfid wird von alkoh. Ammoniak bei 240° nicht verändert (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2149; vgl. indessen OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 210). Wird von konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Thianthren übergeführt (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1172). Gibt mit Aluminiumchlorid in Ligroin Thianthren neben Thiophenol (DEUSS, *R.* **28**, 136). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid entsteht ein Produkt, welches bei der Zersetzung mit Wasser Äthyl-phenyl-sulfid und Thiophenol liefert (WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 167).

Äthyl-phenyl-disulfoxyd $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO\cdot SO\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Aus dem Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure (Syst. No. 1520) und Äthylbromid (OTTO, *B.* **15**, 127). — Schwach riechendes, dickliches Öl. Unlöslich in Wasser und Petroläther; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol (O.). — Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in Äthylmercaptan und Thiophenol (O.). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen Zinkäthylmercaptid und benzolsulfinsaures Zink (O.). Wird durch Kalilauge in der Wärme gespalten in Diäthyldisulfid und Benzolsulfinsäure (O.).

Diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Trockne Benzolsulfinsäure wird beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Gefäßen größtenteils in Diphenyldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure umgewandelt (PAULY, OTTO, *B.* **10**, 2182). Diese Reaktion wird beschleunigt durch die wasserentziehende Wirkung von trocknem Chlorwasserstoff (P., O., *B.* **10**, 2182); Luftsauerstoff spielt hierbei keine Rolle (P., O., *B.* **11**, 2070). Die gleiche Zersetzung feuchter Benzolsulfinsäure verläuft erheblich langsamer und ist bei Gegenwart größerer Mengen Wasser nur minimal (P., O., *B.* **10**, 2182). Dagegen erfolgt sie leicht bei schnellem Eindampfen einer wäßr. Lösung von Benzolsulfinsäure (P., O., *B.* **9**, 1640) oder beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (O., *A.* **145**, 318) oder beim Behandeln des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit konz. Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid (P., O., *B.* **9**, 1640). Diphenyldisulfoxyd entsteht neben Benzolsulfinsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2067) beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und konz. Salzsäure (ESCALES, *B.* **18**, 893). Neben Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon durch Erwärmen von Hydrochinon mit Benzolsulfinsäure (HI., *B.* **38**, 112). Aus Benzolsulfonsäurechlorid durch Einw. von Thioharnstoff, sowie aus benzolsulfinsaurem Kalium durch Einw. von „Dithioharnstoffdichlorid" (Bd. III, S. 194) in Alkohol (REMSEN, TURNER, *Am.* **25**, 191, 199). Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf Thiophenol (P., O., *B.* **9**, 1640). Aus Diphenyldisulfid, in Eisessig, mittels 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (HI., *B.* **41**, 2838). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KÖBIG, FOCK, *B.* **15**, 131; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 37). F: 45° (P., O., *B.* **9**, 1641). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Äther, heißem Benzol und Alkohol (O., *A.* **145**, 318). — Zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von Diphenylsulfid und SO_2 (KRAFFT, STEINER, *B.* **34**, 564). Kaliumpermanganat oxydiert zu Benzolsulfonsäure (P., O., *B.* **11**, 2071). Wird von Zink und Schwefelsäure

in Thiophenol übergeführt (O., *A.* **145**, 319). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub tritt Bildung von Benzolsulfinsäure und Thiophenol ein (P., O., *B.* **10**, 2183). Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme alkoh. Lösung von Diphenyldisulfoxyd entstehen Thiophenol und Benzolsulfinsäure (O., Rössing, *B.* **20**, 2090). Erwärmen mit alkoh. Kaliumsulfidlösung führt zu Kaliumthiophenolat und benzolthiosulfonsaurem Kalium (O., R., *B.* **19**, 3131). Diphenyldisulfoxyd zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in benzolsulfinsaures Kalium und Diphenyldisulfid; benzolsulfonsaures Salz wird hierbei nicht gebildet (O., R., *B.* **19**, 1236). Einw. von Brom: O., *A.* **145**, 319; O., Löwenthal, Gruber, *A.* **149**, 110. Bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lösung von Diphenyldisulfoxyd mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Thiophenol entstehen Benzolsulfinsäure und Diphenyldisulfid; mit Zinkthiophenolat erfolgt diese Umsetzung schon in der Kälte (P., O., *B.* **10**, 2184; **11**, 2071).

Äthylen-bis-phenyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_4S_4 = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der Benzolthiosulfonsäure mit Äthylenbromid und Alkohol (Otto, Rössing, *B.* **20**, 2079). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°; nicht unzersetzt flüchtig; unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heißem Alkohol und noch leichter in Benzol (O., R., *B.* **20**, 2080). — Wird durch Zink und Salzsäure zu Äthylendimercaptan, Diäthylentetrasulfid (Syst. No. 3008) und Benzolsulfinsäure bezw. Thiophenol reduziert (O., R., *B.* **20**, 2086). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° entstehen Benzolsulfinsäure und Äthylendimercaptan (O., R., *B.* **20**, 2087). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte alkoh. Lösung werden Äthylendimercaptan, Diphenyltetrasulfid und andere Produkte gebildet (O., R., *B.* **20**, 2092). Alkoh. Kaliumsulfid wirkt wesentlich unter Bildung der Kaliumsalze von Benzolthiosulfonsäure und von Äthylendimercaptan (O., R., *B.* **20**, 2085). Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entstehen Benzolsulfinsäure, Äthan-α.β-disulfinsäure und Diäthylentetrasulfid (O., R., *B.* **20**, 2081). Wäßr. Ammoniak spaltet bei 110° Benzolsulfinsäure ab (O., R., *B.* **20**, 2085). Brom erzeugt Äthan-α.β-disulfonsäure und Benzolsulfonsäure (O., Heynecke, *B.* **25**, 1482). Mit Äthylendimercaptan entsteht in warmer alkoh. Lösung Benzolsulfinsäure und Diäthylentetrasulfid (O., R., *B.* **20**, 2084).

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyd („Benzolthiosulfonacetessigester") $C_{12}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen benzolthiosulfonsaures Kalium und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung 1—2 Stdn. lang auf dem Wasserbade (Troeger, Ewers, *Ar.* **238**, 312). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55—56° (T., E.). Löslich in Alkohol und Äther (T., E.). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenylpyrazolins $C_6H_5 \cdot N\langle{}^{CO \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5}_{N\,:\,C \cdot CH_3}$, in Äther das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [α-Carboxy-acetonyl]-phenyl-disulfoxyds (T., Volkmer, *J. pr.* [2] **70**, 384). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (T., E.).

Diphenyldisulfon $C_{12}H_{10}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure in Eisessig mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat in der Kälte (Hilditch, *Soc.* **93**, 1526). — Nadeln (aus Benzol). F: 193—194°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Benzol, mäßig löslich in heißem Benzol und Eisessig. — Gibt mit konz. Ammoniak Benzolsulfonsäureamid und benzolsulfinsaures Ammonium.

Diphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}S_3 = C_6H_5 \cdot S_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Schwefeldichlorid (Troeger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 134). — Goldgelbes, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diphenyltetrasulfid $C_{12}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot S_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine erwärmte Lösung von 1 Tl. Benzolsulfinsäure in 4—5 Tln. Alkohol; ist alle Sulfinsäure zersetzt, so trennt man das gebildete Öl ab, löst es in kaltem Äther und verdunstet die filtrierte Lösung (Otto, *J. pr.* [2] **37**, 208). Entsteht auch glatt beim Vermischen der Lösungen von Thiophenol und von Schwefelchlorür S_2Cl_2 in trocknem Schwefelkohlenstoff (O.). — Dickes gelbes Öl. Riecht unangenehm. $D^{14,5}$: 1,297. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. — Zerfällt bei der Destillation wesentlich in Schwefel und Diphenylsulfid. Wird durch farbloses Schwefelammonium oder konz. wäßr. Kalilauge zunächst in Diphenyldisulfid umgewandelt, ebenso wirken Kaliumcyanid, Quecksilber, Silber oder Kupfer.

Thiophosphorigsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5Cl_2SP = C_6H_5\cdot S\cdot PCl_2$ s. S. 178.

Trithiophosphorigsäure-triphenylester $C_{18}H_{15}S_3P = (C_6H_5\cdot S)_3P$ s. S. 178.

Dithiophosphorsäure-phenylester-dichlorid $C_6H_5Cl_2S_2P = C_6H_5\cdot S\cdot PSCl_2$ s. S. 181.

Trithiophosphorsäure-S.S.S-triphenylester $C_{18}H_{15}OS_3P = (C_6H_5\cdot S)_3PO$ s. S. 182.

Tetrathiophosphorsäure-triphenylester $C_{18}H_{15}S_4P = (C_6H_5\cdot S)_3PS$ s. S. 182.

Trithiomonoselenophosphorsäure-S.S.S-triphenylester $C_{18}H_{15}S_3PSe = (C_6H_5\cdot S)_3PSe$ s. S. 182.

Substitutionsprodukte des Thiophenols.

2-Chlor-thiophenol, o-Chlor-phenylmercaptan $C_6H_5ClS = C_6H_4Cl\cdot SH$. *B.* Man stellt durch Einw. von o-Chlor-benzoldiazoniumchlorid auf Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von CS_2 mit festem Kali) oder auf Kaliumxanthogenat Dithiokohlensäure-bis-[2-chlor-phenyl]-ester bezw. Äthylxanthogensäure-[2-chlor-phenyl]-ester dar und verseift diese Verbindungen durch alkoh. Kalilauge (DACCOMO, *J.* **1891**, 1377). Durch Reduktion von o-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von $PtCl_4$ (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176). — Kp: 205—206° (F., M.), 204—206° (D.). $D^{19,5}$: 1,2752 (D.).

Acetyl-[2-chlor-phenyl]-sulfid, Thioessigsäure-S-[2-chlor-phenyl]-ester $C_8H_7OClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Chlor-thiophenol und Acetylchlorid (DACCOMO, *J.* **1891**, 1378). — Öl. Kp: 254—258°. $D^{19,5}$: 1,2659. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

Carboxymethyl-[2-chlor-phenyl]-sulfid, [2-Chlor-phenylthio]-essigsäure, S-[2-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure-anhydrid (Syst. No. 4278) mit konz. Natronlauge, diazotiert die erhaltene S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure und setzt die Diazoniumverbindung mit CuCl in salzsaurer Lösung um (FRIEDLÄNDER, CHWALA, SLUBEK, *M.* **28**, 272). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 112°. Ziemlich schwer löslich in heißem Ligroin, schwer in kaltem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., C.). — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat und Borsäure bei 80° einen Farbstoff der Thioindigoreihe (KALLE & Co., D. R. P. 199492; *C.* **1908** II, 463).

Bis-[2-chlor-phenyl]-disulfid, 2.2'-Dichlor-diphenyldisulfid $C_{12}H_8Cl_2S_2 = C_6H_4Cl\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlor-phenylmercaptan durch Jod in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°.

3-Chlor-thiophenol, m-Chlor-phenylmercaptan $C_6H_5ClS = C_6H_4Cl\cdot SH$. *B.* Durch Verseifung von Äthylxanthogensäure-[3-chlor-phenyl]-ester mit alkoh. Kalilauge (DACCOMO, *J.* **1891**, 1375). Man behandelt Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von CS_2 mit festem Ätzkali) in wäßr. Lösung bei 50—60° mit m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und verseift die entstandenen Dithiokohlensäure-bis-[3-chlor-phenyl]-ester mit alkoh. Kalilauge (D.). — Farbloses Öl. Kp: 205—207°. $D^{12,5}$: 1,2637. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Reagiert mit konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht; in der Wärme entsteht eine hellblaue Färbung. — KC_6H_4ClS. Prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ba(C_6H_4ClS)_2$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Hg(C_6H_4ClS)_2$. Perlmutterglänzende Schuppen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetyl-[3-chlor-phenyl]-sulfid, Thioessigsäure-S-[3-chlor-phenyl]-ester $C_8H_7OClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Chlor-phenylmercaptan und Acetylchlorid (DACCOMO, *J.* **1891**, 1376). — Flüssig. Kp_{750}: 255—260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. $D^{13,4}$: 1,2537.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[3-chlor-phenyl]-ester, Äthylxanthogensäure-[3-chlor-phenyl]-ester $C_9H_9OClS_2 = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumxanthogenat und m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung bei 50—60° (DACCOMO, *J.* **1891**, 1375). — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht 3-Chlor-thiophenol.

Carboxymethyl-[3-chlor-phenyl]-sulfid, [3-Chlor-phenylthio]-essigsäure, S-[3-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotiertes m-Chlor-anilin mit Thioglykolsäure um, führt die so gebildete Säure in das Natriumsalz über und verkocht dieses mit Wasser (FRIEDLÄNDER, CHWALA, SLUBEK, *M.* **28**, 251, 273). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Ligroin). F: 81—82°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Chlor-thiophenol, p-Chlor-phenylmercaptan $C_6H_5ClS = C_6H_4Cl\cdot SH$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176. — *B.* Aus dem Chlorid der

p-Chlor-benzolsulfonsäure durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure (OTTO, *A.* **143**, 109). Durch Verseifung von Äthylxanthogensäure-[4-chlor-phenyl]-ester mit alkoh. Kalilauge (DACCOMO, *J.* **1691**, 1377). Man behandelt Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von CS_2 mit festem Kali) in wäßr. Lösung bei 50—60° mit p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und verseift das Gemisch der entstandenen Dithiokohlensäure-bis-[4-chlor-phenyl]-ester mit alkoh. Kalilauge (D.). Aus 4-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Schwefel in wasserfreiem Äther, neben 4.4′-Dichlor-diphenyldisulfid (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 648; *A. ch.* [8] **15**, 18). — Prismen oder vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 53—54° (O.; D.), 54° (T.). Kp: 205—207° (D.). — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Sublimiert unzersetzt; flüchtig mit Wasserdampf (O.). Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol (O.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 531. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme hellblaue Färbung (D.). — $Pb(C_6H_4ClS)_2$. Citronengelber Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol (O.).

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-diphenylsulfid $C_{12}H_9ClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Man bringt äquimolekulare Mengen Diphenylsulfoxyd und PCl_5 zusammen und destilliert das Reaktionsprodukt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **24**, 763). Aus äquimolekularen Mengen Diphenylsulfoxyd und Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbade (LOTH, M., *B.* **27**, 2547). — Öl. Siedet bei 305—310° (Zers.) (M., G.). — Wird bei der Einw. von Chlor in Eisessig in 4.4′-Dichlor-diphenylsulfid verwandelt (LOTH, M.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfid, 4.4′-Dichlor-diphenylsulfid $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Diphenylsulfid (KRAFFT, *B.* **7**, 1165). Man bringt Diphenylsulfid mit einem Überschuß von Thionylchlorid unter Kühlung zusammen und erhitzt nach Beendigung der ersten, heftigen Reaktion im geschlossenen Rohr im Wasserbade (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2547). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid in Eisessig (L., M.). Aus 4.4′-Diamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) durch Austausch der NH_2-Gruppen gegen Chlor (K.). — F: 88—89° (K.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfon, 4.4′-Dichlor-diphenylsulfon, 4.4′-Dichlor-sulfobenzid $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. *B.* Aus Chlorbenzol und SO_3 (OTTO, *A.* **145**, 28). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Chlorbenzol (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2065), zweckmäßig unterhalb 0° (ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 642; PUMMERER, *B.* **42**, 1804). In kleiner Menge beim Behandeln von Chlorbenzol mit einem Gemisch von Chlorsulfonsäure und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) (U., K.), oder beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chlorbenzol in rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) (U., K.). In guter Ausbeute erhält man 4.4′-Dichlor-diphenylsulfon bei der Kondensation äquimolekularer Mengen p-Chlor-benzolsulfonsäure-chlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (U., K.). — Blättchen oder Nadeln. F: 147° (B., O.; U., K.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (O.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (B., O.). — 4.4′-Dichlor-diphenylsulfon liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 4.4′-Dichlor-3.3′-dinitro-diphenylsulfon (U., K.). Geht beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140—150° in p-Chlor-benzolsulfonsäure über (O.). Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung in Benzol, p-Chlor-benzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure (O.).

Dichlor-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2Cl_2S$ mit unbekannter Stellung des Chlors s. S. **301**.

[β-Oxy-äthyl]-[4-chlor-phenyl]-sulfon, β-[4-Chlor-phenylsulfon]-äthylalkohol $C_8H_9O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylen-bis-[4-chlor-phenylsulfon] mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr im Wasserbade (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 139). — Dickes bräunliches Öl.

Äthylen-bis-[4-chlor-phenylsulfon], α.β-Bis-[4-chlor-phenylsulfon]-äthan $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-chlor-benzolsulfinsaurem Salz und Äthylenbromid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 139). — Nadeln. F: 255°.

Dibrommethyl-[4-chlor-phenyl]-sulfon $C_7H_5O_2ClBr_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Durch Bromieren von [4-Chlor-phenyl-sulfon]-essigester und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 646). — Blättchen. F: 115°.

Acetyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid, Thioessigsäure-S-[4-chlor-phenyl]-ester $C_8H_7OClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-thiophenol und Acetylchlorid (DACCOMO, *J.* **1691**, 1377). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die aus p-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Schwefel entstehende Verbindung in Äther (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 23, 26). — Prismen (aus Alkohol). F: 39—40°; Kp_{35}: 153—154° (T., *A. ch.* [8] **15**, 26); Kp: 255° (korr.) (D.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (T., *A. ch.* [8] **15**, 26). $D^{19,5}$ (flüssig): 1,2629 (D.). $n_\alpha^{21,5}$: 1,5787; $n_D^{21,5}$: 1,5847; $n_\beta^{21,5}$: 1,6005; n_α^{25}: 1,5771; n_D^{25}: 1,5830; n_β^{25}: 1,5987 (T., *A. ch.* [8] **15**, 62). Über Brechungsindices bei Temperaturen zwischen 19° und 85° s. T., *A. ch.* [8] **15**, 62).

[4-Chlor-phenylsulfon]-dibromessigsäure-nitril $C_8H_4O_2NClBr_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Brom in essigsaurer Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 647). Aus dem Natriumsalz des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (s. u.) und Brom in wäßr. Lösung (TR., L.). — Stäbchen. F: 126°.

[4-Chlor-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-amid $C_8H_7O_4N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-amids bei etwa 40° Isoamylnitrit und dann Natriumäthylatlösung gibt; man zerlegt das Natriumsalz durch konz. Salzsäure in Gegenwart von Äther (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 637, 638). — Stäbchen. F: 155° (Zers.). — $NaC_8H_6O_4N_2ClS$. Gelbe Nädelchen. — $AgC_8H_6O_4N_2ClS$. Gelbe Nädelchen. — $Pb(C_8H_6O_4N_2ClS)_2$. Gelbe Krystalle.

[4-Chlor-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxim $C_8H_5O_3N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 625). — Nadeln. F: 147°. — $NaC_8H_4O_3N_2ClS$. Gelb, amorph. — $AgC_8H_4O_3N_2ClS$. Gelb, amorph. — $Pb(C_8H_4O_3N_2ClS)_2$. Gelb, amorph.

Methyläther $C_9H_7O_3N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TR., LUX, *Ar.* **247**, 629). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{10}H_7O_4N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Acetylchlorid in äther. Lösung (TR., LUX, *Ar.* **247**, 633). — Stäbchen (aus Äther). F: 126°.

Thiocyansäure-[4-chlor-phenyl]-ester, p-Chlor-phenylrhodanid $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von salzsaurer CuCl-Lösung in die Lösung von p-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid; man destilliert die filtrierte Lösung mit Wasserdampf (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 951). — Nadeln (aus Alkohol). F: 35—36°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Wasser.

Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-[4-chlor-phenyl]-ester, Äthylxanthogensäure-[4-chlor-phenyl]-ester $C_9H_9OClS_2 = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumxanthogenat und p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (DACCOMO, *J.* **1891**, 1377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—126°. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 4-Chlor-thiophenol.

Carboxymethyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid, [4-Chlor-phenylthio]-essigsäure, S-[4-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotiertes p-Chlor-anilin mit Thioglykolsäure um, führt die entstandene Säure in ihr Natriumsalz über und kocht dieses mit Wasser (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 273). — Nadeln (aus Wasser). F: 105°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Benzol und Ligroin (F., C.). — Überführung in einen Farbstoff der Thioindigoreihe: KALLE & Co., D. R. P. 199492; *C.* **1908** II, 463.

Carboxymethyl-[4-chlor-phenyl]-sulfon, [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_7O_4ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit wäßr. Natronlauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 146). — Blättchen. F: 122°.

[4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Chlor-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureäthylester in Alkohol (TR., BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 146, 148). — Öl.

[4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-amid $C_8H_8O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureamid in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

[4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_8H_6O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus p-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäurenitril in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (TR., HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169°. — $NaC_8H_5O_2NClS$. Hygroskopisch (TR., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 336).

[4-Chlor-phenylsulfon]-acetamidoxim, [4-Chlor-phenylsulfon]-äthenylamidoxim $C_8H_9O_3N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril in Alkohol durch salzsaures Hydroxylamin und Soda in Wasser (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 244). — Blättchen. F: 202° (Zers.).

[4-Chlor-phenylsulfon]-thioessigsäure-amid $C_8H_8O_2NClS_2 = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh.-ammoniakalische Lösung des [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitrils (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 233). — F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[Diäthyl-cyan-methyl]-[4-chlor-phenyl]-sulfon, γ-[4-Chlor-phenylsulfon]-γ-cyan-pentan, [4-Chlor-phenylsulfon]-diäthylessigsäure-nitril $C_{12}H_{14}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot$

$SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus der mit Hilfe von Natriumäthylat erhaltenen Dinatriumverbindung des [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitrils und Äthylbromid in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 327). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

[Dipropyl-cyan-methyl]-[4-chlor-phenyl]-sulfon, δ-[4-Chlor-phenylsulfon]-δ-cyan-heptan, [4-Chlor-phenylsulfon]-dipropylessigsäure-nitril $C_{14}H_{18}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitrils und Propylbromid in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (TR., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 327). — Öl.

[Diisopropyl-cyan-methyl]-[4-chlor-phenyl]-sulfon, γ-[4-Chlor-phenylsulfon]-β.δ-dimethyl-γ-cyan-pentan, [4-Chlor-phenylsulfon]-diisopropylessigsäure-nitril $C_{14}H_{18}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]_2 \cdot CN$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitrils und Isopropylbromid in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (TR., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 328). — Öl.

α-Oxy-β-[4-chlor-phenylsulfon]-propionsäure $C_9H_9O_5ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Beim allmählichen Zusatz einer Lösung von 0,8 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser zu einer warmen Lösung von 2 g β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure in 200 ccm Wasser und 20 ccm Normal-schwefelsäure (KÖNIG, *H.* **16**, 549). — Prismen. Krystallisiert schwer. F: 155—156° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Beim Kochen mit Alkalien entsteht eine bei 153° schmelzende Säure $C_{18}H_{16}O_9Cl_2S_2$.

β-[4-Chlor-phenylthio]-α-amino-propionsäure, S-[4-Chlor-phenyl]-cystein $C_9H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der p-Chlor-phenylmercaptursäure (s. u.) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (JAFFÉ, *B.* **12**, 1097). — Nadeln oder Blättchen. F: 182—184°.

β-[4-Chlor-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure, p-Chlor-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Verfüttert man Chlorbenzol an Hunde, so tritt im Harn eine stark linksdrehende, unbeständige Substanz auf, die bei der Einw. von Säuren in p-Chlor-phenylmercaptursäure übergeht (JAFFÉ, *B.* **12**, 1096; BAUMANN, *H.* **6**, 191). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 153—154° (J.). In Wasser leichter löslich als p-Brom-phenylmercaptursäure (J.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (J.). — Geht bei der Oxydation in schwach alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ in β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure über (BAUMANN, *B.* **16**, 261; KÖNIG, *H.* **16**, 527). — Beim Kochen mit Salzsäure oder wäßr. Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten (J.).

β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure $C_9H_{10}O_4NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 6 g β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure mit 38 ccm Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 2 Tle. Wasser) (KÖNIG, *H.* **16**, 538). — Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 156° (Zers.). Löslich in 1400 Tln. kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — $Cu(C_9H_9O_4NClS)_2$. Hellblauer Niederschlag.

β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure $C_{11}H_{12}O_5NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g p-Chlor-phenylmercaptursäure in 38,5 ccm Normalkalilauge, die auf etwa 2 Liter verdünnt ist, allmählich mit einer 5%igen wäßr. Lösung von 8 g $KMnO_4$ (BAUMANN, *B.* **16**, 261; KÖNIG, *H.* **16**, 527). — Prismen oder Blättchen. F: 177° (Zers.); löslich in 700 Tln. kaltem und in 45 Tln. heißem Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (K.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Färbung (K.). Beim Kochen mit Mineralsäuren tritt Spaltung in Essigsäure und β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure ein (K.). Beim Kochen mit verd. Kalilauge erfolgt Zerlegung in NH_3, Essigsäure, Brenztraubensäure und p-Chlor-benzolsulfinsäure (K.). — $AgC_{11}H_{11}O_5NClS$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, Ammoniak, Salpetersäure (K.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_5NClS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; verwittert an der Luft (K.).

β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Leiten von trocknem HCl in eine absol.-alkoh. Lösung der β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure (KÖNIG, *H.* **16**, 532). — Nadeln. F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-ureido-propionsäure $C_{10}H_{11}O_5N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503).

— *B.* Beim Erwärmen von 1 g β-[4-Chlor-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure mit 4 g Kaliumcyanat und 20 ccm Wasser (König, *H.* **16**, 542). — Nädelchen (aus Wasser). F: 173—174° (Zers.). Unlöslich in Äther und Chloroform, kaum löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol.

Bis-[4-chlor-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid $C_{12}H_8Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. Friedländer, Mauthner, *C.* **1904** II, 1176. — *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-thiophenol mit Salpetersäure (D: 1,12) (Otto, *A.* **143**, 111). Aus 4-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Schwefel in wasserfreiem Äther, neben 4-Chlor-thiophenol (Taboury, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 648; *A. ch.* [8] **15**, 19). — Sechsseitige Tafeln. Geruchlos (O.). F: 70—71° (T.), 71° (O.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Wird durch Zink und verd. Schwefelsäure zu 4-Chlor-thiophenol reduziert (O.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyd, 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_8O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlor-benzolsulfinsäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—140° (Otto, *A.* **145**, 323). — Schwach gelbliche Säulen (aus absol. Alkohol). F: 136—138°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. — Wird durch Zink und Schwefelsäure zu 4-Chlor-thiophenol reduziert.

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyd $C_{12}H_{13}O_5ClS_2 = C_6H_4Cl \cdot SO \cdot SO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-chlor-benzolthiosulfonsaurem Natrium und α-Chloracetessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol (Troeger, Volkmer, *J. pr.* [2] **70**, 387). — Tafeln (aus Alkohol). F: 56—57°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins, in äther. Lösung das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [α-Carboxy-acetonyl]-[4-chlor-phenyl]-disulfoxyds.

Phenyl-[x-chlor-phenyl]-sulfon, x-Chlor-diphenylsulfon, x-Chlor-sulfobenzid $C_{12}H_9O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorbenzol und Benzolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Beckurts, Otto, *B.* **11**, 2067). — Blättchen. F: 91,5° (O., *B.* **19**, 2418 Anm. 2). $Kp_{716,5}$: 388,6—389,4° (Crafts bei Otto, *B.* **19**, 2418 Anm. 2). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (B., O.).

Carboxymethyl-[2.5-dichlor-phenyl]-sulfid, [2.5-Dichlor-phenylthio]-essigsäure, S-[2.5-Dichlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_6O_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Zersetzung des aus 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumsalz und Thioglykolsäure entstandenen Produktes in schwach alkal. Lösung (Kalle & Co., D. R. P. 198864; *C.* **1908** II, 215). — Gibt mit konz. Schwefelsäure einen roten Farbstoff der Thioindigoreihe.

Bis-[x.x-dichlor-phenyl]-sulfon $C_{12}H_6O_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2)_2SO_2$. *B.* Aus o-Dichlorbenzol und SO_3 (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] **10**, 414, 415). — Krystalle. F: 173—174°. Siedet oberhalb 360° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

4-Brom-thiophenol, p-Brom-phenylmercaptan $C_6H_5BrS = C_6H_4Br \cdot SH$. *B.* Aus der Magnesiumverbindung des p-Dibrom-benzols durch Schwefel in wasserfreiem Äther, neben Bis-[4-brom-phenyl]-disulfid (Taboury, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 647; *A. ch.* [8] **15**, 18). Beim Kochen von p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) oder S-[4-Brom-phenyl]-cystein mit Natronlauge (Baumann, Preusse, *H.* **5**, 319). Aus dem Chlorid der p-Brom-benzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (Hübner, Alsberg, *A.* **156**, 327). Man stellt aus p-Brombenzoldiazoniumchlorid und xanthogensaurem Kalium Xanthogensäure-[4-brom-phenyl]-ester dar und verseift mit alkoh. Kali (Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 498). — Naphthalinähnliche Blätter (aus Alkohol). F: 70—71° (T.), 74—75° (B., P.), 75° (H., A.). Kp: 230—231° (B., P.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (H., A.; B., P.). Wenig löslich in heißem Wasser (B., P.) und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (H., A.), in Äther und Chloroform (B., P.). — Oxydiert sich leicht an der Luft unter Bildung von Bis-[4-brom-phenyl]-disulfid (H., A.; B., P.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 120—125° grün und bei weiterem Erhitzen indigblau; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort (B., P.). Bei anhaltendem Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam entsteht Thiophenol (H., A.). Liefert mit Chloral ein bei 72° schmelzendes Additionsprodukt (B., *B.* **18**, 887).

Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid $C_7H_7BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyljodid und dem Produkt der Einw. von Schwefel auf p-Brom-phenylmagnesiumbromid (Taboury, *Bl.* [3] **31**, 1185). — Krystalle (aus Alkohol). F: 32°.

Phenyl-[4-brom-phenyl]-sulfid, 4-Brom-diphenylsulfid $C_{12}H_9BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Bis-[4-brom-phenyl]-sulfid beim Bromieren von Diphenylsulfid in Essigsäure (Bourgeois, *B.* **28**, 2321). — F: 25,7°. — Gibt mit Brom Bis-[4-brom-phenyl]-sulfid.

Bis-[4-brom-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dibrom-diphenylsulfid $C_{12}H_8Br_2S = (C_6H_4Br)_2S$. *B.* Aus Diphenylsulfid und Brom (KRAFFT, *B.* **7**, 1164). Aus 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (K.). Aus p-Brom-anilin durch Diazotieren und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit H_2S (TASSINARI, *G.* **22** I, 506). — Blättchen. F: 109—110° (K.), 111,5° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2321), 112—113° (T.). Kp_{11}: 225—226° (B.). Leicht löslich in CS_2, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (T.).

Bis-[4-brom-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dibrom-diphenylsulfon, 4.4'-Dibrom-sulfobenzid $C_{12}H_8O_2Br_2S = (C_6H_4Br)_2SO_2$. *B.* Aus Brombenzol und SO_3 (NOELTING, *B.* **8**, 594; vgl. SPIEGELBERG, *A.* **197**, 257). Aus Brombenzol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 173; *J.* **1871**, 660; BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **28**, 197; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 35). F: 168° (A.; N.), 172° (BE., O.). Siedet unzersetzt (BE., O.). In heißem Alkohol schwer löslich (BE., O.).

[β-Oxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-sulfon, β-[4-Brom-phenylsulfon]-äthylalkohol $C_8H_9O_3BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylen-bis-[4-brom-phenylsulfon] mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr im Wasserbade (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 140). — Krystalle. F: 50—52°. In Äther löslich.

Äthylen-bis-[4-brom-phenylsulfon], α.β-Bis-[4-brom-phenylsulfon]-äthan $C_{14}H_{12}O_4Br_2S_2 = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-brom-benzolsulfinsaurem Salz und Äthylenbromid in siedendem Alkohol (TR., BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 140). — Krystalle. F: 261°.

β.β-Bis-[4-brom-phenylthio]-propan, Aceton-bis-[4-brom-phenyl]-mercaptol $C_{15}H_{14}Br_2S_2 = (C_6H_4Br\cdot S)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aceton und 4-Brom-thiophenol (BAUMANN, *B.* **18**, 888). — Prismen (aus Äther). F: 89—90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther und Benzol.

Dibrommethyl-[4-brom-phenyl]-sulfon $C_7H_5O_2Br_3S = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Bromieren von [4-Brom-phenylsulfon]-essigester und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 646). — Blättchen. F: 118°.

[4-Brom-phenylsulfon]-dibromessigsäure-nitril $C_8H_4O_2NBr_3S = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CBr_2\cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Brom in Eisessig (TR., LUX, *Ar.* **247**, 647, 648). Aus dem Natriumsalz des [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (s. u.) und Brom in wäßr. Lösung (TR., L.). — Stäbchen. F: 129°.

[4-Brom-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-amid $C_8H_7O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man zu einer alkoh. Lösung des [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-amids bei etwa 40° Isoamylnitrit und dann Natriumäthylatlösung fügt; man zerlegt das Natriumsalz durch verd. Essigsäure (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 637, 638). — Stäbchen. F: 152° (Zers.). — $NaC_8H_6O_4N_2BrS$. Gelbe Nädelchen. — $AgC_8H_6O_4N_2BrS$. Gelbe Nädelchen. — $Pb(C_8H_6O_4N_2BrS)_2$. Gelbe Krystalle.

[4-Brom-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxim $C_8H_5O_3N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl-sulfon]-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **76**, 138). — Krystalle. F: 163° (T., P.). — $NaC_8H_4O_3N_2BrS$. Gelbes Pulver (T., P.). — $AgC_8H_4O_3N_2BrS$. Gelbes Pulver (T., LUX, *Ar.* **247**, 628). — $Pb(C_8H_4O_3N_2BrS)_2$. Gelblichweißes amorphes Pulver (T., L., *Ar.* **247**, 627).

Methyläther $C_9H_7O_3N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (s. o.) und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 630). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{10}H_7O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (s. o.) und Acetylchlorid in äther. Lösung (TR., LUX, *Ar.* **247**, 633). — Stäbchen (aus Äther). F: 149°.

Carboxymethyl-[4-brom-phenyl]-sulfid, [4-Brom-phenylthio]-essigsäure, S-[4-Brom-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotiertes p-Brom-anilin mit Thioglykolsäure um, führt das Reaktionsprodukt in das Natriumsalz über und kocht dieses mit Wasser (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 274; KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908** I, 1221). Entsteht bei der Zersetzung von S-Phenyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid (S. **314**) in Benzol (PUMMERER, *B.* **42**, 2279). Aus S-Phenyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid beim Erhitzen zum Schmelzen (P.). Beim Bromieren von S-Phenyl-thioglykolsäure in Eisessig (P.). Durch Behandeln von S-Phenyl-thioglykolsäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 und Verseifen des Produktes mit alkoh. Kali (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 444). Aus Phenylsulfoxyd-essigsäure durch Bromwasserstoffgas oder starke

Bromwasserstoffsäure (P., *B.* **42**, 2283). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 107° (F., CH.), 112° (KL.), 117° (KALLE & Co.), 118—119° (P., *B.* **42**, 2278). — Gibt mit Chlorsulfonsäure 5-Brom-3-oxy-thionaphthen (Syst. No. 2385) (P., *B.* **42**, 2279).

Carboxymethyl-[4-brom-phenyl]-sulfon, [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_7O_4BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf p-brom-benzolsulfinsaures Natrium in Alkohol; man verseift ihn mit Natronlauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 146). — Nadeln. F: 143°.

[4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln mit 1 H_2O. F: 52° (T., B., *J. pr.* [2] **66**, 146).

[4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-amid $C_8H_8O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-brom-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureamid in Gegenwart von Alkohol bei 100° (T., HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

[4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_8H_6O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus p-brom-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäurenitril in Gegenwart von Alkohol bei 100° (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 228). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. — $NaC_8H_5O_2NBrS$. Gelblichweißes hygroskopisches Pulver (T., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 336).

[4-Brom-phenylsulfon]-acetamidoxim, [4-Brom-phenylsulfon]-äthenylamidoxim $C_8H_9O_3N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril in Alkohol durch salzsaures Hydroxylamin und Soda in Wasser (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 244). — Blätter. F: 198° (Zers.) (T., V.), 202° (T., LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 9). — $NaC_8H_8O_3N_2BrS$. Gelblichroter voluminöser Niederschlag (T., L.).

Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Brom-phenylsulfon]-acetamidoxim mit Essigsäureanhydrid (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 15). — Krystalle (aus Essigester). F: 193° (Zers.).

[4-Brom-phenylsulfon]-thioessigsäure-amid $C_8H_8O_2NBrS_2 = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Leiten von H_2S in eine alkoh.-ammoniakalische Lösung des [4-Brom-phenylsulfon]-acetonitrils (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 234). — Krystalle. F: 207°.

α-[4-Brom-phenylthio]-propionsäure, S-[4-Brom-phenyl]-thiomilchsäure $C_9H_9O_2BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure und p-Brom-phenylmercaptan in alkoh.-alkal. Lösung auf dem Wasserbade (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 499). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 107°; F: 112°.

β-[4-Brom-phenylthio]-propionsäure $C_9H_9O_2BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt opt.-akt. β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure (s. u.) in starker Salzsäure mit $NaNO_2$; die neben anderen Produkten entstehende α-Chlor-β-[4-brom-phenylthio]-propionsäure wird darauf esterifiziert, der Ester mit Aluminiumamalgam reduziert und dann verseift (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 495). Aus β-Jod-propionsäure und p-Brom-phenylmercaptan (F., *B. Ph. P.* **4**, 500). Man versetzt eine wäßr. Lösung von β-Mercapto-propionsäure mit p-Brom-benzoldiazoniumchlorid-Lösung, filtriert die entstandene gelbe krystallinische Verbindung ab, suspendiert sie in Alkohol, destilliert nach heendeter Stickstoffentwicklung den Alkohol unter vermindertem Druck ab und kocht den Rückstand mit Salzsäure (F., *B. Ph. P.* **4**, 501). — Blättchen. F: 115—116°. — Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erst kirschrot, dann purpurn, schließlich smaragdgrün.

[Diäthyl-cyan-methyl]-[4-brom-phenyl]-sulfon, γ-[4-Brom-phenylsulfon]-γ-cyan-pentan, [4-Brom-phenylsulfon]-diäthylessigsäure-nitril $C_{12}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäurenitrils und Äthylbromid in Alkohol auf dem Wasserbad (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 329). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°.

α-Oxy-β-[4-brom-phenylsulfon]-propionsäure $C_9H_9O_5BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus opt.-akt. β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure in starker Salzsäure durch Natriumnitrit, neben anderen Produkten (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 492). — Nadeln (aus Wasser). F: 149°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther.

α-Oxy-α-[4-brom-phenylthio]-propionsäure $C_9H_9O_3BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure und 4-Brom-thiophenol in Benzol (BAUMANN, *B.* **18**, 263). — Krystalle. F: 114,5°. Fast unlöslich in kaltem Benzol.

Optisch aktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure, optisch aktives S-[4-Brom-phenyl]-cystein $C_9H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Man kocht p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) mit Salzsäure oder besser $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. mit verd. Schwefelsäure (1 : 4) (JAFFÉ, *B.* **12**, 1095; BAUMANN, PREUSSE, *H.* **5**, 315). Man setzt salzsaures Cystein (aus Haarcystin) mit p-Brom-benzoldiazoniumchlorid in Wasser um und erwärmt das Reaktionsprodukt mit der gerade zur Lösung erforderlichen Menge 20%iger Sodalösung auf dem Wasserbade

bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 4, 504). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 180—182° (Zers.) (B., P., *H.* 5, 317), 181° (F.), 180—184° (J.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, etwas besser in siedendem 60%igem Alkohol (J.; B., P., *H.* 5, 317). $[\alpha]_D$: —3,7° (in verd. Natronlauge, p = 9) (B., *B.* 15, 1732; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 477). S-[4-Brom-phenyl-cystein löst sich beim Erwärmen in konz. Salzsäure oder mäßig verd. Schwefelsäure; beim Erkalten scheiden sich die entsprechenden Salze aus, die durch Wasser leicht zersetzt werden (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 317). Löst sich leicht in Alkalilaugen und in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt (B., P.). — Oxydation mit Kaliumchromat in schwefelsaurer Lösung: JAFFÉ, *B.* 12, 1095. Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine alkal. Lösung von S-[4-Brom-phenyl]-cystein entstehen NH_3, HBr, Thiophenol und Gärungsmilchsäure (B., P.). S-[4-Brom-phenyl]-cystein zerfällt beim Kochen mit 5—6%iger Natronlauge in NH_3, 4-Brom-thiophenol und Brenztraubensäure (B., P.; B., *B.* 18, 258). Durch kurze Einw. von verd. Salzsäure oder von Essigsäureanhydrid wird das aktive S-[4-Brom-phenyl]-cystein inaktiviert (F.; vgl. B., P.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—145° wird das akt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein in Wasser und „4-Brom-phenylcystoin" (s. u.) gespalten (B., P.). Läßt man Essigsäureanhydrid in Gegenwart von viel Benzol einwirken, so entsteht p-Brom-phenylmercaptursäure (B., *B.* 18, 261). Akt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein gibt mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin Bis-[4-brom-phenyl]-disulfid, in geringer Menge die optisch aktive und als Hauptprodukt die inaktive β-[4-Brom-phenyl-thio]-n-acetamino-propionsäure (F.). — $Cu(C_9H_9O_2NBrS)_2$. Blauer krystallinischer Niederschlag (B., P.). — $C_9H_{10}O_2NBrS + HCl$. Nadeln oder Säulen. Wird durch Wasser zerlegt (B., P.).

Anhydroderivat, „4-Brom-phenylcystoin" C_9H_8ONBrS bezw. Polymeres. *B.* Beim Erhitzen von p-Brom-phenylmercaptursäure oder akt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein mit Essigsäureanhydrid auf 135—145° (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 331, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, 4-Brom-thiophenol und Brenztraubensäure.

Optisch inaktive β-[4-Brom-phenylthio]-n-amino-propionsäure $C_9H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ s. S. 334.

Optisch aktive β-[4-Brom-phenylthio]-n-acetamino-propionsäure, p-Brom-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NBrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 4, 486, 503. — *B.* Verfüttert man Brombenzol an Hunde, so tritt in dem Harn eine stark linksdrehende, unbeständige Substanz auf, die bei längerem Erwärmen des Harnes auf dem Wasserbade oder besser bei der Einw. von konz. Salzsäure unter Bildung der p-Brom-phenylmercaptursäure zersetzt wird (JAFFÉ, *B.* 12, 1092; BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 309). Beim Behandeln von akt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein in 10 Tln. Benzol mit Essigsäureanhydrid (B., *B.* 18, 261). In geringer Menge bei der Einw. von Acetylchlorid auf akt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein in Pyridin (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 4, 507). — *Darst.* Man vermischt den Harn der mit Brombenzol gefütterten Hunde mit 1/20 Volum Bleiacetatlösung, filtriert, versetzt das Filtrat mit 1/10 Volum konz. Salzsäure und trennt nach 8—10 Tagen von dem ausgeschiedenen Niederschlag. Dieser wird zweimal unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle löst man in wenig Alkohol, gießt die Lösung in heißes Wasser und läßt erkalten (B., P.). Man versetzt den Harn der mit Brombenzol gefütterten Hunde mit 1/10 Vol. konz. Salzsäure (D: 1,19), läßt 10 Tage stehen, gießt dann die Flüssigkeit ab, rührt den krystallinischen Bodensatz mit Wasser wiederholt auf, bis die Flüssigkeit über den Krystallen nur noch schwach gelblich erscheint, löst dann in 10%igem Ammoniak, filtriert die Lösung mehrmals heiß über Tierkohle, engt ein und läßt zum Krystallisieren stehen. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz löst man in Wasser und zersetzt mit verd. Schwefelsäure (F.). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol), die an der Luft allmählich undurchsichtig werden. F: 152° (J.), 152—153° (B., P.; F.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Äther; löst sich in 70 Tln. kochendem Wasser (B., P.). In konz. Salzsäure löst sich p-Brom-phenylmercaptursäure bei gelindem Erwärmen leichter als in Wasser; sie krystallisiert daraus unverändert (B., P.). $[\alpha]_D$: —6,7° (in Alkohol; p = 12—15); $[\alpha]_D$: +6,4° (in verd. Natronlauge; p = 25) (B., *B.* 15, 1732; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 477). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B., P.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung entsteht β-[4-Brom-phenylsulfon]-n-acetamino-propionsäure (B., *B.* 18, 261; KÖNIG, *H.* 16, 533). Bei der Reduktion des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam werden Thiophenol, Phenylmercaptursäure und eine nicht näher untersuchte Säure gebildet (J.; B., P.). Beim 1/2—3/4-stdg. Kochen von p-Brom-phenylmercaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) tritt Spaltung in Essigsäure und aktives S-[4-Brom-phenyl]-cystein ein (J.; B., P.).

p-Brom-phenylmercaptursäure zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Essigsäure, 4-Brom-thiophenol und Brenztraubensäure (B., P.; B., *B.* **18**, 259). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen „4-Brom-phenylcystoin" (S. 333) und harzige Nebenprodukte (B., P.). Die Lösung der p-Brom-phenylmercaptursäure in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau; die Färbung verschwindet sofort auf Zusatz von Wasser oder Alkohol (B., P.). — $NH_4C_{11}H_{11}O_3NBrS$. Prismen (aus Wasser). Löslich in 34—35 Tln. kaltem, leichter in heißem Wasser (B., P.). — $Mg(C_{11}H_{11}O_3NBrS)_2 + 9H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (B., P.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in 50 Tln. kaltem und in 15 Tln. heißem Wasser; wird bei 100° wasserfrei (B., P.).

β-[4-Brom-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure-äthylester, p-Brom-phenylmercaptursäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Genetisch mit der (optisch aktiven) p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) verknüpft, daher vielleicht aktiv. — *B.* Beim Leiten von trocknem HCl in eine Suspension von p-Brom-phenylmercaptursäure in Alkohol unter Kühlung (Fränkel, *H.* **20**, 436). — F: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-[4-Brom-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure-phenylester, p-Brom-phenylmercaptursäure-phenylester $C_{17}H_{16}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. Genetisch mit der (optisch aktiven) p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) verknüpft, daher vielleicht aktiv. — *B.* Aus p-Brom-phenylmercaptursäure, Phenol und $POCl_3$ auf dem Wasserbade (Fränkel, *H.* **20**, 436). — F: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-[4-Brom-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure-amid, p-Brom-phenylmercaptursäure-amid $C_{11}H_{13}O_2N_2BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Genetisch mit der (optisch aktiven) p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) verknüpft, daher vielleicht aktiv. — *B.* Aus dem Phenylester (s. o.) und alkoh. Ammoniak (Fränkel, *H.* **20**, 437). — F: 174°. Schwer löslich in Alkohol.

β-[4-Brom-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure $C_9H_{10}O_4NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Genetisch mit der (optisch aktiven) p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) verknüpft, daher vielleicht aktiv. — Zur Konstitution vgl. Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Beim Kochen von β-[4-Brom-phenyl-sulfon]-α-acetamino-propionsäure (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (König, *H.* **16**, 540). — F: 163—164° (K.).

β-[4-Brom-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure $C_{11}H_{12}O_5NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Genetisch mit der (optisch aktiven) p-Brom-phenylmercaptursäure (S. 333) verknüpft, daher vielleicht aktiv. — Zur Konstitution vgl. Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Durch Behandeln von p-Brom-phenylmercaptursäure in schwach alkal. Lösung mit $KMnO_4$-Lösung (König, *H.* **16**, 533). — Säulen (aus Wasser). F: 170—171° (Zers.) (K.). Kaum löslich in Äther, Chloroform, Benzol; schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (K.). — $AgC_{11}H_{11}O_5NBrS$. Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (K.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_5NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.).

Optisch inaktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure, opt. inakt. S-[4-Brom-phenyl]-cystein $C_9H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von p-Brom-phenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (Baumann, Preusse, *H.* **5**, 317). Bei kurzer Einw. von verd. Salzsäure oder Essigsäureanhydrid auf aktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure (Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 506). Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von $NaNO_2$ auf aktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure in stark salzsaurer Lösung (F.). — F: 192—193° (B., P.; F.).

Optisch inaktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure $C_{11}H_{12}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus aktiver β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure und Acetylchlorid in Pyridin, neben p-Brom-phenylmercaptursäure (Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 508, 509). Aus inaktiver β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure durch Acetylierung unter den gleichen Bedingungen (F.). — F: 153—154°.

Optisch inaktive β-[4-Brom-phenylsulfon]-α-amino-propionsäure $C_9H_{10}O_4NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von $NaNO_2$ auf aktive β-[4-Brom-phenylthio]-α-amino-propionsäure in stark salzsaurer Lösung (Friedmann, *B. Ph. P.* **4**, 494). — F: 196°.

Bis-[4-brom-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid $C_{12}H_8Br_2S_2 = C_6H_4Br\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-thiophenol an der Luft (Hübner, Alsberg, *A.* **156**, 328). Aus der Magnesiumverbindung des p-Dibrom-benzols und Schwefel in wasserfreiem Äther, neben 4-Brom-thiophenol (Taboury, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 647; *A. ch.* [8] **15**, 18). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 93,5° (H., A.). Nicht flüchtig

mit Wasserdampf; verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie 4-Brom-thiophenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 320).

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-brom-phenyl]-disulfoxyd $C_{12}H_{13}O_5BrS_2 = C_6H_4Br\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-brom-benzolthiosulfonsaurem Natrium und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 388). — Platten (aus Alkohol). F: 70—71°. — Gibt mit Phenylhydrazin in Äther das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [α-Carboxy-acetonyl]-[4-brom-phenyl]-disulfoxyds.

4-Chlor-x-brom-diphenylsulfid $C_{12}H_8ClBrS$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Phenyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid in Eisessig (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2547). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Eisessig.

x.x.x.x'.x'.x'-Hexabrom-diphenyldisulfid $C_{12}H_4Br_6S_2 = C_6H_2Br_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Thiophenol oder Diphenyldisulfid und Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ bei 0° (TABOURY, *Bl.* [4] 1, 741; *A. ch.* [8] **15**, 51). — Nadeln (aus Chloroform). F: 178—180°. Leicht löslich in Chloroform.

4-Jod-thiophenol, p-Jod-phenylmercaptan $C_6H_5IS = C_6H_4I\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von p-Jod-benzolsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 591, 593). Beim Kochen von p-Jod-phenylmercaptursäure oder von S-[4-Jod-phenyl]-cystein mit Natronlauge (B., S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Oxydiert sich leicht unter Bildung von Bis-[4-jod-phenyl]-disulfid.

Äthyl-[4-jod-phenyl]-sulfid $C_8H_9IS = C_6H_4I\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus diazotiertem Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid (Syst. No. 1853) und KI (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 278). — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 146—147°.

Bis-[4-jod-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dijod-diphenylsulfid $C_{12}H_8I_2S = (C_6H_4I)_2S$. *B.* Aus Diphenylsulfid mit Jod und Jodsäure (KRAFFT, *B.* **7**, 1165). Aus 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (K.). — F: 138—139°.

[4-Jod-phenylsulfon]-dibromessigsäure-nitril $C_8H_4O_2NBr_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CBr_2\cdot CN$. *B.* Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril und Brom in essigsaurer Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 648). Aus dem Natriumsalz des [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (s. u.) und Brom in wäßr. Lösung (T., L.). — Stäbchen. F: 131°.

[4-Jod-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-amid $C_8H_7O_4N_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man zu einer Lösung des [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-amids bei etwa 40° Isoamylnitrit und dann Natriumäthylatlösung gibt; man zerlegt das Natriumsalz mit verd. Essigsäure (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 639). — Stäbchen. F: 178° (Zers.). — $NaC_8H_6O_4N_2IS$. Gelbe Nädelchen. — $AgC_8H_6O_4N_2IS$. Gelbe Nädelchen. — $Pb(C_8H_6O_4N_2IS)_2$. Gelbe Krystalle.

[4-Jod-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxim $C_8H_5O_3N_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 625). — Nadeln. F: 171°. — $NaC_8H_4O_3N_2IS$. Gelbes Pulver. — $AgC_8H_4O_3N_2IS$. Gelbes Pulver. — $Pb(C_8H_4O_3N_2IS)_2$. Gelbliches Pulver.

Methyläther $C_9H_7O_3N_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 630). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{10}H_7O_4N_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Acetylchlorid in äther. Lösung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 634). — Stäbchen (aus Äther). F: 166°.

[4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-amid $C_8H_8O_3NIS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-jod-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureamid in Alkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 210). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°.

[4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_8H_6O_2NIS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus p-jod-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäurenitril in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 228; T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 244). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 213—214° (T., H.; T., V.). Sehr wenig löslich in Alkohol (T., V.).

[4-Jod-phenylsulfon]-acetamidoxim, [4-Jod-phenylsulfon]-äthenylamidoxim $C_8H_9O_3N_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril in Alkohol durch salzsaures Hydroxylamin und Soda in Wasser (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 245). — Blätter. F: 176° (Zers.).

[4-Jod-phenylsulfon]-thioessigsäure-amid $C_8H_8O_2NIS_2 = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Leiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh.-ammoniakalische Lösung des [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitrils (TR., HILLE, *J. pr.* [2] **71**; 234). — Krystallpulver. F: 203°.

β-[4-Jod-phenylthio]-α-amino-propionsäure, S-[4-Jod-phenyl]-cystein $C_9H_{10}O_2NIS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Bei $1-1^1/_2$-stdg. Erhitzen von p-Jod-phenylmercaptursäure (s. u.) mit 9 Tln. Wasser und 6 Tln. konz. Schwefelsäure (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 590). — Nadeln und Schüppchen. F: 200° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

β-[4-Jod-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure, p-Jod-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NIS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Verfüttert man Jodbenzol an Hunde, so tritt im Harn eine stark linksdrehende Substanz auf, die bei der Einw. von konz. Salzsäure unter Bildung der p-Jod-phenyl-mercaptursäure zersetzt wird (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 586). — *Darst.* Man versetzt den Harn der mit Jodbenzol gefütterten Hunde mit $^1/_{10}$ Vol. konz. Salzsäure, läßt ca. 8 Tage stehen, löst dann den Niederschlag in verd. Ammoniak, dampft die mit Tierkohle entfärbte Lösung ein und zersetzt das auskrystallisierende Ammoniumsalz mit Salzsäure (B., SCH.). — Nadeln. F: 152—153° (B., SCH.). Löslich in 120 Tln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger in Äther (B., SCH.). $[\alpha]_D$: $-10°40'$ (in 2,5%iger alkoh. Lösung) (B., SCH.). Das Natriumsalz ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (B., SCH.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung wird β-[4-Jod-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure gebildet (KÖNIG, *H.* **16**, 534). p-Jod-phenylmercaptursäure zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in 4-Jod-thiophenol, NH_3, Brenztraubensäure und Essigsäure (B., SCH.). Schwefelsäure bewirkt Spaltung in S-[4-Jod-phenyl]-cystein (s. o.) und Essigsäure (B., SCH.). — $AgC_{11}H_{11}O_3NIS$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (B., SCH.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3NIS)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B., SCH.).

β-[4-Jod-phenylthio]-α-acetamino-propionsäure-äthylester, p-Jod-phenylmercaptursäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3NIS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von p-Jod-phenylmercaptursäure (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

β-[4-Jod-phenylthio]-α-ureido-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N_2IS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Beim Erwärmen von S-[4-Jod-phenyl]-cystein (s. o.) mit KCNO (B., SCH., *H.* **20**, 591). — Nädelchen (aus Wasser). F: 195—196°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

β-[4-Jod-phenylsulfon]-α-acetamino-propionsäure $C_{11}H_{12}O_5NIS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486, 503. — *B.* Durch Behandlung von p-Jod-phenylmercaptursäure (s. o.) mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung (KÖNIG, *H.* **16**, 533, 534). — Nadeln (aus Wasser). F: 169—170° (Zers.).

Bis-[4-jod-phenyl]-disulfid, 4.4′-Dijod-diphenyldisulfid $C_{12}H_8I_2S_2 = C_6H_4I\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-phenylmercaptan durch Oxydation an der Luft oder mit alkoh. Jodlösung (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 593). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Äther.

Bis-[4-jod-phenyl]-disulfoxyd, 4.4′-Dijod-diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_8O_2I_2S_2 = C_6H_4I\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus p-Jod-benzolsulfinsäure und Wasser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130°, neben p-Jod-benzolsulfonsäure (TROEGER, HURDELBRINK, *J. pr.* [2] **65**, 88). — Krystallblätter (aus Essigester). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-jod-phenyl]-disulfoxyd $C_{12}H_{13}O_5IS_2 = C_6H_4I\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-jod-benzolthiosulfonsaurem Kalium und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 389). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 90—91°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung das 4-Phenyl-hydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins, in äther. Lösung das Phenylhydrazonphenylhydrazid des [α-Carboxy-acetonyl]-[4-jod-phenyl]-disulfoxyds.

x.x′-Dijod-diphenylsulfon, x.x′-Dijod-sulfobenzid $C_{12}H_8O_2I_2S = (C_6H_4I)_2SO_2$. *B.* Bei der Einw. eines Gemisches von konz. und rauchender Schwefelsäure auf Jodbenzol (KÖRNER, PATERNÒ, *G.* **2**, 449; LANGMUIR, *B.* **28**, 91; WILLGERODT, WALDEYER, *J. pr.* [2] **59**, 194). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. — Beim Einleiten von Chlor in die heiße

Lösung von Dijoddiphenylsulfon in Eisessig entsteht ein Jodidchlorid, welches sich in wenigen Stunden wieder zersetzt.

x-Jod-x'-jodoso-diphenylsulfon, x-Jod-x'-jodoso-sulfobenzid $C_{12}H_8O_3I_2S = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO$. *B.* Frisch dargestelltes Jodidchlorid aus x.x'-Dijod-diphenylsulfon (S. 336) wird mit verd. Natronlauge verrieben und geschüttelt (WL., WA., *J. pr.* [2] **59**, 195). — Hellgelb, amorph. Zersetzt sich bei ca. 184°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

x-Jod-x'-jodo-diphenylsulfon, x-Jod-x'-jodo-sulfobenzid $C_{12}H_8O_4I_2S = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$. *B.* x-Jod-x'-jodoso-diphenylsulfon (s. o.) wird bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit Wasser gekocht (Wi., WA., *J. pr.* [2] **59**, 196). — Weiß amorph. Verpufft bei 200°. Sehr wenig löslich.

x.x'-Dijodo-diphenylsulfon, x.x'-Dijodo-sulfobenzid $C_{12}H_8O_6I_2S = SO_2(C_6H_4 \cdot IO_2)_2$. *B.* Beim Verreiben von x-Jod-x'-jodoso-diphenylsulfon (s. o.) mit unterchloriger Säure (WL., WA., *J. pr.* [2] **59**, 196). — Weiß. Sehr wenig löslich. Explodiert bei langsamem Erhitzen gegen 212°, bei raschem Erhitzen gegen 215—217°.

2-Nitro-thiophenol, o-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. o-Chlor-nitrobenzol und Natriumsulfid in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 400). Aus 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid in siedendem Alkohol mit NaSH oder Na_2S oder Na_2S_2 in wäßr. Natronlauge (BRAND, *B.* **42**, 3465). — Krystalle (aus Äther). F: 45° (BL.), 56° (F. MAYER, *B.* **42**, 3059 Anm.). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung des Disulfids wieder fest (BL.). Entfärbt Indigolösung (BL.).

Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_7H_7O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des o-Nitro-thiophenols mit methylschwefelsaurem Kalium oder mit Dimethylsulfat (BRAND, *B.* **42**, 3466). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65° (BRAND, *B.* **42**, 3988), 63—64° (F. MAYER, *B.* **42**, 3059 Anm.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig, schwerer in kaltem verd. Alkohol (BR., *B.* **42**, 3466).

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid, 2-Nitro-diphenylsulfid $C_{12}H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumthiophenolat und o-Brom-nitrobenzol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3597). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 77°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche durch Wasserzusatz in Gelb umschlägt.

Bis-[2-nitro-phenyl]-sulfid, 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln einer wäßr. Natriumsulfidlösung in eine alkoh. Lösung von o-Chlor-nitrobenzol; man erhitzt bis zum Auftreten von Krystallen (NIETZKI, BOTHOF, *B.* **29**, 2774). Aus 1 Mol.-Gew. o-Dinitro-benzol und $^1/_2$ Mol.-Gew. krystallisiertem Natriumsulfid in siedendem Alkohol (LOBRY DE BRUYN, BLANKSMA, *R.* **20**, 116). — Goldglänzende Blättchen (aus Essigester + Alkohol). F: 122—123° (N., Bo.), 122° (L. DE BR., BL.). Sublimiert unter partieller Zersetzung (N., Bo.). — Wird durch kalte Salpetersäure zum Sulfoxyd, durch heiße Salpetersäure zum Sulfon oxydiert (L. DE BR., BL.).

Thiocyansäure-[2-nitro-phenyl]-ester, o-Nitro-phenylrhodanid $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem o-Nitro-anilin durch Cuprorhodanid und Kaliumrhodanid (H. A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 360; *C.* **1906** II, 1587). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 132,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. — Liefert mit Stannochlorid und Salzsäure 2-Amino-benzothiazol $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C \cdot NH_2$.

Carboxymethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid, [2-Nitro-phenylthio]-essigsäure, S-[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht o-Chlor-nitrobenzol oder o-Dinitro-benzol und Thioglykolsäure mit Alkalien (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1065; F., CHWALA, SLUBEK, *M.* **28**, 270; KALLE & Co., D. R. P. 199619; *C.* **1908** II, 358). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162—164° (F., CH., S.), 157° (K. & Co.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol (F., CH., S.). — Gibt mit heißer konz. Natronlauge Benzothiazol $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}CH$, mit Zinn und Salzsäure S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure-anhydrid $C_6H_4{<}^{NH-CO}_{S-CH_2}$ (F., CH., S.).

Bis-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd, 2.2'-Dinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_8O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfid (s. o.) durch Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (LOBRY DE BRUYN, BLANKSMA, *R.* **20**, 117). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

x.x'-Dinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_8O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO$ s. S. 341.

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon, 2-Nitro-diphenylsulfon, 2-Nitro-sulfobenzid $C_{12}H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 4 g Benzolsulfinsäure, 4,5 g o-Chlor-nitrobenzol und 2,5 g Natriumacetat mit etwa 10 ccm Alkohol im Einschlußrohre auf 160° (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1153). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 147,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Bis-[2-nitro-phenyl]-sulfon, 2.2'-Dinitro-diphenylsulfon, 2.2'-Dinitro-sulfobenzid $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus Diphenylsulfon und Salpeterschwefelsäure; auch bei anhaltendem Kochen von Diphenylsulfon mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* **100**, 211). Aus Diphenylsulfoxyd, $NaNO_3$ und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (COLBY, LOUGHLIN, *B.* **20**, 198). Aus 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid und Salpetersäure (D: 1,5) bei 180° (LOBRY DE BRUYN, BLANKSMA, *R.* **20**, 118). Aus Nitrobenzol und Schwefeltrioxyd (SCHMID, NOELTING, *B.* **9**, 79). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 164° (G.), 163° (L. DE BR., BL.). Leicht löslich in heißem Eisessig (SCH., N.), schwer in Äther und in heißem Alkohol (G.).

Bis-[2-nitro-phenyl]-disulfid, 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. Aus o-Chlor-nitrobenzol durch Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 127); Ausbeute 70—75% (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 553); daneben entsteht o-Chlor-anilin (BL., *R.* **28**, 108). Aus o-Dinitro-benzol oder o-Brom-nitrobenzol durch Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BL., *R.* **20**, 125). Beim Erhitzen von 2-Nitro-thiophenol an der Luft (BL., *R.* **20**, 400). Beim Vermischen einer Lösung von o-Nitro-benzolsulfonsäure-chlorid in Benzol mit einer durch Eisessig verdünnten Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* **20**, 1534; **21**, 1099). Aus 2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenyldisulfid durch Diazotieren der alkoh.-salzsauren Lösung und Aufkochen der filtrierten Diazoniumlösung (H. A. MÜLLER, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 357; *C.* **1906** II, 1587). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 192—193° (H. A. M.), 193° (C.), 195° (BL.; W.). Nicht unzersetzt flüchtig (C.). Sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol (C.) und Aceton (W.). — Indifferent; sehr beständig gegen Alkalien und Säuren (C.). Mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid; mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-benzothiazol $C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C \cdot CH_3$ (H. A. M.). Gibt in siedendem Alkohol mit NaSH bezw. Na_2S oder Na_2S_2 in Gegenwart von NaOH das Natriumsalz des o-Nitro-thiophenols (BRAND, *B.* **42**, 3465).

Bis-[2-nitro-phenyl]-trisulfid, 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2S_3$. *B.* Aus o-Dinitro-benzol und Natriumtrisulfid in siedendem Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 144). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

Bis-[2-nitro-phenyl]-tetrasulfid, 2.2'-Dinitro-diphenyltetrasulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2S_4$. *B.* Aus o-Dinitro-benzol und Natriumtetrasulfid in siedendem Alkohol oder aus dem Natriumsalz des [2-Nitro-phenyl]-hydropersulfids $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S_2Na$, dessen alkoh. Lösung man durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Na_2S_2 auf 1 Mol.-Gew. o-Dinitro-benzol in Alkohol erhält, und Jod (BLANKSMA, *R.* **20**, 144). — Lange gelbe Nadeln. F: 160°.

3-Nitro-thiophenol, m-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Man diazotiert m-Nitro-anilin in stark verd. salzsaurer Lösung, läßt die erhaltene Lösung zu einer auf 70—75° erwärmten Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium zufließen, verseift das nach Entweichen von Stickstoff sich abscheidende dunkle Öl mit alkoh. Kalilauge und säuert mit Essigsäure an (LEUCKART, HOLTZAPFEL, *J. pr.* [2] **41**, 197). — Öl von widerlichem Geruch. — Kaliumsalz. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). — Bleisalz. Gelb.

[β-Oxy-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfon, β-[3-Nitro-phenylsulfon]-äthylalkohol $C_8H_9O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Äthylen-bis-[3-nitro-phenylsulfon] mit 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* **294**, 246). — Prismen (aus Äther). F: 78,5°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Methyläther $C_9H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylen-bis-[3-nitro-phenylsulfon] mit methylalkoholischer Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* **294**, 247). — Prismen (aus Äther). F: 72°.

Äthyläther $C_{10}H_{13}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylen-bis-[3-nitro-phenylsulfon] und äthylalkoholischer Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* **294**, 248). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°.

Äthylen-bis-[3-nitro-phenylsulfon], α.β-Bis-[3-nitro-phenylsulfon]-äthan $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. m-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium, 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und wenig Alkohol bei 100° (LIMPRICHT, *A.* **294**, 244). — Nadeln. F: 226°. Kaum löslich in siedendem Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol usw. — Wird von konz. Säuren nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in β-[3-Nitro-phenylsulfon]-äthylalkohol und m-Nitro-benzolsulfinsäure. Mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht der Methyläther jenes Alkohols.

Carboxymethyl-[3-nitro-phenyl]-sulfon, [3-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_7O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von β-[3-Nitro-phenylsulfon]-äthylalkohol (S. 338), gelöst in verd. Kalilauge, mit der berechneten Menge $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *A.* **294**, 250). — Nadeln (aus Äther). F: 57°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $KC_8H_6O_6NS$. Nadeln. — $AgC_8H_6O_6NS$. Nadeln (aus heißem Wasser).

Bis-[β-(3-nitro-phenylsulfon)-äthyl]-amin $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylen-bis-[3-nitro-phenylsulfon] (S. 338) mit Ammoniak auf 110° (LIMPRICHT, *A.* **294**, 251). — Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2 + HNO_3$. Atlasglänzende Blättchen und Prismen. F: 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bis-[3-nitro-phenyl]-disulfid, 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von 3-Nitro-thiophenol (LEUCKART, HOLTZAPFEL, *J. pr.* [2] **41**, 198). Beim Vermischen einer eisessigsauren Lösung von m-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid mit Jodwasserstoffsäure (C., *B.* **20**, 1534; **21**, 1099). Aus Bis-[3-nitro-phenyl]-disulfoxyd (s. u.) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder SO_2 (EKBOM, *B.* **24**, 336), oder (neben m-Nitro-benzolsulfinsäure) beim Kochen mit Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* **278**, 254). — Gelbe Nadeln oder rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 82° (LIM.), 83° (C.), 84° (LEU., H.; E.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol (LIM.). — Wird in alkoh. Lösung durch gelinde wirkende Reduktionsmittel glatt zu 3-Nitro-thiophenol, durch Natriumamalgam zu 3-Amino-thiophenol reduziert (LEU., H.). Beim Behandeln mit Schwefelammonium entsteht 3.3'-Diamino-diphenyldisulfid (LIM.).

Bis-[3-nitro-phenyl]-disulfoxyd, 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzolsulfonsäure-chlorid mit 3 Mol.-Gew. Jodwasserstoffsäure (EKBOM, *B.* **24**, 335). Beim Erwärmen von m-Nitro-benzolsulfinsäure mit Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* **278**, 253). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 123° (L.), 124° (E.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther (L.). — Wird von Jodwasserstoffsäure oder von SO_2 zu 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid reduziert (E.). Beim Kochen mit Alkalien entstehen m-Nitro-benzolsulfinsäure und 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid (L.).

4-Nitro-thiophenol, p-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus p-Chlor-nitrobenzol und alkoh. Kaliumsulfid (WILLGERODT, *B.* **18**, 331; F. MAYER, *B.* **42**, 3050). Aus 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (LEUCKART, LUSTIG, *J. pr.* [2] **41**, 200) oder durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2267). — Krystalle (aus Äther, Chloroform oder Aceton). F: 77° (WILL.; F., WITTM.). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und siedendem Ligroin, reichlich löslich in heißem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Aceton schon in der Kälte (WILLG.). — 4-Nitro-thiophenol liefert mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-sulfonsäure-(2) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162).

Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_7H_7O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Nitro-thiophenol-Salz durch Methyljodid (BLANKSMA, *R.* **20**, 403) oder durch Dimethylsulfat (F. MAYER, *B.* **42**, 3050). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 67° (B.), 71—72° (F. M.). Riecht angenehm (B.).

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 40° (BLANKSMA, *R.* **20**, 404), 44° (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 278).

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, 4-Nitro-diphenylsulfid $C_{12}H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4'-Nitro-4-amino-diphenylsulfid in wenig Alkohol, 4 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in konz. wäßr. Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2364). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 55°.

Bis-[4-nitro-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Man trägt allmählich eine konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumsulfid in eine heiße alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Chlor-nitrobenzol ein und kocht 5—6 Stdn. lang (NIETZKI, BOTHOF, *B.* **27**, 3261). Beim Kochen von p-Chlor-nitrobenzol mit Schwefel in wäßr.-alkoh. Natronlauge (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2264). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 154° (N., B.; F., W.). Schwer löslich in Alkohol (N., B.).

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon, 4-Nitro-diphenylsulfon, 4-Nitro-sulfobenzid $C_{12}H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 g Benzolsulfinsäure, 5,5 g p-Chlor-nitrobenzol und 3 g Natriumacetat in alkoh. Lösung bei 160° (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1154). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure und Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (U., P.). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Bis-[4-nitro-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dinitro-diphenylsulfon, 4.4'-Dinitro-sulfobenzid $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid in Eisessig mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2269). — Krystalle (aus Eisessig). F: 282°. Schwer löslich.

β.β-Bis-[4-nitro-phenylthio]-propan, Aceton-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptol $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot S)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine konz. Lösung von p-Nitro-thiophenol in Aceton (F., W., *B.* **41**, 2271). — Weiße Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 122°. Schwer löslich.

Thiocyansäure-[4-nitro-phenyl]-ester, p-Nitro-phenylrhodanid $C_7H_4O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem p-Nitro-anilin durch Cuprorhodanid und Kaliumrhodanid (H. A. MÜLLER, *C.* **1906** II, 1588). — Nadeln (aus Eisessig). F: 133°. — Liefert mit alkoh. Schwefelammonium 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid.

Carboxymethyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, [4-Nitro-phenylthio]-essigsäure, S-[4-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Nitro-thiophenol in Natronlauge beim Erhitzen mit Chloressigsäure (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2273). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von p-Chlor-nitrobenzol mit Thioglykolsäure und konz. wäßr. Natronlauge, neben 4.4'-Dichlor-azoxybenzol (FRIEDLÄNDER, CHWALA, SLUBEK, *M.* **26**, 274) oder 4.4'-Dichlor-azobenzol (KALLE & Co., D. R. P. 199619; *C.* **1908** II, 358). Durch Kochen des aus diazotiertem p-Nitro-anilin und Thioglykolsäure in Gegenwart von Natriumacetat entstehenden p-nitro-benzoldiazothioglykolsauren Natriums (Syst. No. 2193) mit Wasser (FRIE., CH., S.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 152° (K. & Co.), 156—158° (FRIE., CH., S.), 158° (FRO., W.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (FRIE., CH., S.). — Gibt mit Eisen und Essigsäure S-[4-Amino-phenyl]-thioglykolsäure (FRIE., CH., S.).

Methylester $C_9H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 50—51° (FRIE., CH., S., *M.* **28**, 275).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln. F: 46—47° (FRIE., CH., S., *M.* **28**, 275).

Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. *B.* Durch Luftoxydation von p-Nitro-thiophenol bei dessen Darst. aus p-Chlor-nitrobenzol und alkoh. Kaliumsulfid (WILLGERODT, *B.* **16**, 333). Beim Kochen von p-Chlor-nitrobenzol mit Schwefel und wäßr.-alkoh. Natronlauge, neben anderen Produkten (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2264). Aus p-Chlor-nitrobenzol und Natriumdisulfid in siedendem Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 128); Ausbeute: 70—75% (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 551); daneben entstehen p-Chlor-anilin und andere Produkte (BL., *R.* **26**, 108). Aus p-Jod-nitrobenzol und Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BL., *R.* **20**, 128). Durch Kochen von p-Nitro-benzolsulfonsäure-chlorid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) (EKBOM, *B.* **35**, 654). Aus p-Nitro-phenylrhodanid und alkoh. Schwefelammonium (H. A. MÜLLER, *C.* **1906** II, 1588). Man diazotiert 2 g p-Nitro-anilin und gießt die Lösung der erhaltenen Diazoniumverbindung in eine warme Lösung von 2,3 g xanthogensaurem Kalium; das unter Stickstoffentwicklung entstehende Reaktionsprodukt behandelt man mit alkoh. Kalilauge; das so entstehende 4-Nitro-thiophenol wird zu 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid oxydiert (LEUCKART, LUSTIG, *J. pr.* [2] **41**; 199). Entsteht in kleiner Menge aus Bis-[p-nitro-benzoldiazo]-sulfid $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2)_2S$ (Syst. No. 2193) und Benzol bezw. Toluol, neben Schwefel und 4-Nitro-diphenyl bezw. [4-Nitro-phenyl]-tolyl (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 278). Entsteht neben anderen Verbindungen aus p-Nitro-benzol-diazomercaptanhydrosulfid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot SH + H_2S$ (Syst. No. 2193) beim Erwärmen für sich oder mit Alkohol, wie auch durch Einw. von alkoh. Jod-Lösung oder beim Durchleiten von Luft durch die ammoniakalische Lösung (BA., K.). — Nadeln (aus Eisessig), Schuppen (aus Alkohol). Scheidet sich aus siedendem Alkohol mit knatterndem Geräusch ab (BL., *R.* **20**, 129). Zerstäubt während des Erhitzens bei 134° und ändert bei derselben Temperatur sein Aussehen, wenn die einmal geschmolzene und wieder erstarrte Substanz abgekühlt wird (BL., *R.* **20**, 128). F: 168—170° (L., L.), 180,5° (BA., K.), 181° (WILLG.; WO.; E.), 182° (F., WITTM.); nach BLANKSMA (*R.* **20**, 128, 129) schmilzt ein mit Na_2S_2 aus p-Chlor-nitrobenzol dargestelltes Präparat bei 170°, ein nach WILLGERODT (s. o.) dargestelltes bei 181°. 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid liefert mit Zinkstaub und Eisessig p-Nitro-thiophenol; mit Zink und Schwefelsäure entsteht 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid (L., L.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge p-Nitro-thiophenol und eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_4N_3S_2$ (?) (s. u.); führt man die Reaktion in Gegenwart von etwas Benzylchlorid aus, so entsteht [4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfid und p-Nitro-benzolsulfinsäure (F., WITTM.). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr 4'-Nitro-4-amino-diphenylsulfid (F., WITTM.). Die alkoh. Lösung von 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid wird durch Natronlauge tiefblaurot gefärbt (Wo.).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2$ (?). *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid und NaOH in siedender alkoh. Lösung (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2267). — Sintert bei 130°; F: 158°. Unlöslich in Alkali und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfoxyd, 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_8O_6N_2S_2$ $= O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben p-Chlor-nitrobenzol und p-Nitro-benzolsulfonsäure, beim Erhitzen von p-Nitro-benzoldiazo-[p-nitro-phenylsulfon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2092) mit konz. Salzsäure auf 100° (EKBOM, *B.* **35**, 659). — Braungelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179—180°. Schwer löslich in Alkohol.

x.x'-Dinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_8O_5N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Vermischen der Lösungen von 1 Mol.-Gew. Diphenylsulfoxyd und 2 Mol.-Gew. Natriumnitrat in konz. Schwefelsäure und 2-stdg. Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade (COLBY, MC LOUGHLIN, *B.* **20**, 198). — Mikroskopische Krystalle. F: 116°. Sehr löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Phenyl-[x-nitro-phenyl]-sulfon, x-Nitro-diphenylsulfon, x-Nitro-sulfobenzid $C_{12}H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylsulfon mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* **100**, 208). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90—92°. Zersetzt sich bei 250° vollständig. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. — Wird in alkoh. Lösung durch Schwefelammonium zur entsprechenden Aminoverbindung (Syst. No. 1853a) reduziert.

4-Chlor-2-nitro-thiophenol, 4-Chlor-2-nitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SH$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und Natriumsulfid in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 400). — Krystalle (aus Äther). F: 122°.

Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfid $C_7H_6O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus einem Salz des 4-Chlor-2-nitro-thiophenols durch CH_3I (BLANKSMA, *R.* **20**, 404). — F: 128°.

Bis-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S = (O_2N\cdot C_6H_3Cl)_2S$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und alkoh. K_2S (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 79). — Dunkelgelbe Nadeln (aus 90%iger Essigsäure). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Bis-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2 = [O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S-]_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. KSH (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 79) unter Mitwirkung von Luftsauerstoff (BLANKSMA, *R.* **20**, 401) oder mit Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BL., *R.* **20**, 131). Aus 4-Chlor-2-nitro-thiophenol in Alkohol durch Einw. von Jod oder von Luftsauerstoff (BL., *R.* **20**, 401). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 212° (BL.), 212—213° (BE., K.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, schwer in Eisessig, leichter in Benzol (BE., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1520) (BL., *R.* **20**, 131). Bei Einw. von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von alkoh. Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{12}H_8N_2Cl_2S_3$ (s. u.) (BEI., K.).

Verbindung $C_{12}H_8N_2Cl_2S_3$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid durch Einw. von H_2S in Gegenwart von alkoh. Ammoniak; man löst den beigemengten Schwefel in Schwefelkohlenstoff (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 80). — Gelbe Nadeln (aus 90%iger Essigsäure). F: 147°. Ziemlich leicht löslich in 90%iger Essigsäure, schwer in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Verbindet sich mit 2 Mol. Salzsäure. Beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure tritt lebhafte Oxydation unter Bildung von Schwefelsäure ein; bei der Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf verflüchtigt sich Chlorphenylendiazosulfid $C_6H_3Cl<{N \atop S}>N$ (Syst. No. 4491) (B., K.; vgl. JACOBSON, *A.* **277**, 213).

Bis-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-disulfid, 5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2 = [O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol und alkoh. KSH (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 82) unter Mitwirkung von Luftsauerstoff (vgl. BLANKSMA, *R.* **20**, 133 Anm., 401) oder mit Na_2S_2 in Alkohol (BL., *R.* **20**, 132). — Gelbe Nadeln (aus 90%iger Essigsäure). F: 171° (BEI., K.; BL.). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in 90%iger Essigsäure, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin (BEI., K.).

Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-diphenylsulfon, 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-sulfobenzid $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S = (O_2N\cdot C_6H_3Cl)_2\cdot SO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-diphenylsulfon mit $HNO_3 + H_2SO_4$ (ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 643). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. Leicht löslich in warmem Nitrobenzol, warmem Eisessig und warmem Benzol, sehr wenig in Alkohol. — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) + rauchender Schwefelsäure mit 40% SO_3 entsteht bei kurzem Erwärmen auf 150° 4.4'-Dichlor-3.5.3'-trinitro-diphenylsulfon; bei Anwendung rauchender Salpetersäure, stärkerer Schwefelsäure (mit 60% SO_3) und längerem Erhitzen erhält man 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-diphenyl-

sulfon. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° unter Druck 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenylsulfon. Beim Erhitzen mit verd. alkoh. Natronlauge unter Druck auf 160° entsteht 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon. Mit Natriummethylat entsteht 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfon. Gibt mit siedendem Anilin 3.3'-Dinitro-4.4'-dianilino-diphenylsulfon.

Bis-[4.5-dichlor-2-nitro-phenyl]-disulfid, 4.5.4'.5'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Na_2S_2 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **21**, 421). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 233° (Schwärzung).

Bis-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-sulfid, 4.6.4'.6'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S = (O_2N \cdot C_6H_2Cl_2)_2S$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Na_2S in wäßr.-alkoh. Lösung (B., *R.* **27**, 48). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 70—80°.

Bis-[4.6-dichlor-2-nitro-phenyl]-disulfid, 4.6.4'.6'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Na_2S_2 in Alkohol (B., *R.* **27**, 48). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Aceton und Benzol. — Mit HNO_3 entsteht 4.6-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1).

4-Brom-2-nitro-thiophenol, 4-Brom-2-nitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_2NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SH$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol und Natriumsulfid (B., *R.* **20**, 401). — F: 110°.

Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-sulfid $C_7H_6O_2NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden Chlor-Verbindung (S. 341) (B., *R.* **20**, 405). — F: 126°.

Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_4N_2Br_2S = (O_2N \cdot C_6H_3Br)_2S$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol und 1 Mol.-Gew. Na_2S oder aus 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid durch Einw. von Brom (B., *R.* **20**, 401). — F: 165°.

Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_6O_5N_2Br_2S = (O_2N \cdot C_6H_3Br)_2SO$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenylsulfid durch HNO_3 (B., *R.* **20**, 402). — F: 238°.

Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Br_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot S-]_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit Na_2S_2 in Alkohol (B., *R.* **20**, 132). — Gelbe Nadeln. F: 174°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol. — Wird durch Salpetersäure zu 4-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oxydiert.

Bis-[5-brom-2-nitro-phenyl]-disulfid, 5.5'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Br_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol und Na_2S_2 in Alkohol (B., *R.* **21**, 422). — F: 184°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol. — Liefert mit Salpetersäure 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1).

Bis-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-sulfid, 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S = (O_2N \cdot C_6H_2Br_2)_2S$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol in alkoh. Lösung mit einer wäßr. Lösung von Na_2S (B., *R.* **27**, 45). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: ca. 90°.

Bis-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-disulfid, 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol und Na_2S_2 in Alkohol (B., *R.* **27**, 45). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 207°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in warmem Aceton und Benzol. — Mit Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 4.6-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1).

2.4-Dinitro-thiophenol, 2.4-Dinitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Aus 1,5 g 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und 40 ccm einer Lösung von KSH (dargestellt durch Lösen von 5 g KOH in wenig Wasser, Zusatz von 90%igem Alkohol bis zu 200 ccm und Übersättigen der Lösung mit H_2S); man verdünnt die Lösung mit Wasser, säuert an und reinigt das gefällte Dinitrothiophenol durch Lösen in Alkali und nochmaliges Fällen mit einer Säure (WILLGERODT, *B.* **17** Ref., 352). Aus 2.4-Dinitro-phenylrhodanid und konz. Schwefelsäure (HINSBERG, *B.* **39**, 4331). — Nadeln. F: ca. 131° (W.). Äußerst löslich in

Alkohol, löslich in Wasser (W.). — Oxydiert sich beim Kochen der Lösung an der Luft leicht zu 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid (S. 344) (W.).

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_7H_6O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dinitro-thiophenol mit alkoh. Kalilauge und CH_3I (WILLGERODT, *B.* **18**, 330). — Krystalle (aus Ligroin). F: 126°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* wie beim Methylderivat. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig und Ligroin). F: 113° (W., *B.* **18**, 330).

Isopropyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{10}O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* wie bei dem Methylderivat. — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 93—94° (W., *B.* **18**, 330).

Isobutyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{12}O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* wie bei dem Methylderivat. — Warzen (aus Ligroin). F: 71—72° (W., *B.* **18**, 331).

[2-Nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, 2.4.2'-Trinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_7O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-thiophenol-Natrium und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (BLANKSMA, *R.* **20**, 405). — F: 131°.

[4-Nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, 2.4.4'-Trinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_7O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-thiophenol-Natrium und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (B., *R.* **20**, 406). — F: 155°.

[4-Brom-2-nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, 4-Brom-2.2'.4'-trinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_6N_3BrS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-thiophenol-Natrium und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (B., *R.* **20**, 406). — F: 142°.

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_8N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und einem Alkalisalz des 2.4-Dinitro-thiophenols unter Luftausschluß (WILLGERODT, *Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.* **8**, 300; *B.* **17** Ref., 353). Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. KSH oder Schwefelammonium (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 77), wobei das Chlordinitrobenzol im Überschuß bleiben muß (W.). Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumthiosulfat in heißer alkoh. Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94077; *Frdl.* **4**, 1058). Neben COS, Alkohol und KCl aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und xanthogensaurem Kalium (BLANKSMA, *R.* **20**, 408). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 193° (BEI., K.). Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, CS_2; schwer löslich in Eisessig, leicht in konz. Salpetersäure (BEI., K.). — Geht bei der Oxydation in das Sulfon über (BEI., K.).

[4-Brom-2-nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd, 4-Brom-2.2'.4'-trinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_6O_7N_3BrS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2.2'.4'-trinitro-diphenylsulfid durch HNO_3 (BLANKSMA, *R.* **20**, 407). — F: 220°.

Phenyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfon, 2.4-Dinitro-diphenylsulfon, 2.4-Dinitro-sulfobenzid $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzolsulfinsäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von NH_3 oder Natriumacetat (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151). — Fast farblose Nadeln. F: 157°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfon, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfon, 2.4.2'.4'-Tetranitro-sulfobenzid $C_{12}H_6O_{10}N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid durch 6-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 120° im geschlossenen Rohr (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 78) oder mittels CrO_3 in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **20**, 425). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 240—241° (BE., K.). Fast unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig (BE., K.).

Thiocyansäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester, [2.4-Dinitro-phenyl]-rhodanid $C_7H_3O_4N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen des 4-Brom-1.3-dinitro-benzols mit KSCN und Methylalkohol (AUSTEN, SMITH, *Am.* **8**, 90; vgl.: A., *B.* **8**, 1183; HINSBERG, *B.* **39**, 4331). — Kleine gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 139° (A., S.). Mäßig löslich in kochendem Chloroform (A., S.). — Bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium entsteht 2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenyldisulfid; bei der Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht 2.5-Diamino-benzothiazol $H_2N\cdot C_6H_3<^{S}_{N}>C\cdot NH_2$ (H. A. MÜLLER, *C.* **1906** II, 1587). Gibt mit konz. Schwefelsäure CO_2, NH_3 und 2.4-Dinitro-thiophenol und als Hauptprodukt 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid (HI.). Liefert mit Thioessigsäure 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid, mit Thiobenzoesäure 2.4-Dinitro-thiophenol-benzoat (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 295).

Carboxymethyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, [2.4-Dinitro-phenylthio]-essigsäure, S-[2.4-Dinitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_6O_6N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, Thioglykolsäure und Natriumacetat in siedender alkoh. Lösung

(FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1065; F., CHWALA, SLUBEK, *M.* **28**, 276; KALLE & Co., D. R. P. 199619; *C.* **1908** II, 358). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 167—168° (F., CH., S.; K. & Co.). Verpufft beim Erhitzen (F., CH., S.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol (F., CH., S.) und Alkohol (K. & Co.). Leicht löslich in Alkalien (K. & Co.).

Methylester $C_9H_8O_6N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus S-[2.4-Dinitrophenyl]-thioglykolsäure, Methylalkohol und HCl (F., CHWALA, SLUBEK, *M.* **28**, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol usw.

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-disulfid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* 2.4-Dinitrothiophenol oxydiert sich in alkoh. Lösung an der Luft leicht zu 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid. Es wird in derselben Weise oxydiert durch Chlor, Jod usw. (WILLGERODT, *B.* 17 Ref., 352, 353; vgl. *B.* **9**, 978; **10**, 1686). Aus 4-Chlor-oder Brom-1.2-dinitro-benzol mit Na_2S_2 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **20**, 130). Aus 2.4-Dinitro-phenylrhodanid und konz. Schwefelsäure (HINSBERG, *B.* **39**, 4331). — Gelbe Nadeln. Explodiert gegen 280° nach vorausgehender Bräunung (W.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in heißem Anilin (W.). Ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkalisulfiden und Alkalihydrosulfiden (W.).

[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dichlor-3.5.3'-trinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_5O_8N_3Cl_2S = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-diphenylsulfon durch Einw. von HNO_3 in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) bei 150° oder beim Erhitzen mit KNO_3 und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 646). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig. — Gibt mit Anilin in siedendem Alkohol 3.5.3'-Trinitro-4.4'-dianilino-diphenylsulfon.

Bis-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-diphenylsulfon, 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-sulfobenzid $C_{12}H_4O_{10}N_4Cl_2S = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-[oder 3.5.3'-trinitro]-diphenylsulfon bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (von 60% SO_3) (ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 647). — Schwach gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290°. — Mit Anilin in heißem Alkohol entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dianilino-diphenylsulfon, mit heißer verd. Natronlauge 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon.

2.4.6-Trinitro-thiophenol, 2.4.6-Trinitro-phenylmercaptan, Pikrylmercaptan, Thiopikrinsäure $C_6H_3O_6N_3S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot SH$. *B.* Man löst ca. 1 g K_2S in 10 ccm Alkohol, verdünnt mit 20—25 ccm 90%igem Alkohol, gibt allmählich und unter Abkühlen eine Lösung von 1,5 g Pikrylchlorid $(O_2N)_3C_6H_2Cl$ in 90%igem Alkohol hinzu, läßt einige Zeit stehen, löst das ausgeschiedene Kaliumsalz in Wasser und zerlegt es mit einer verd. Mineralsäure (WILLGERODT, *B.* 17 Ref., 353). — Sehr kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 114° und explodiert bei 115° sehr heftig. Leicht löslich schon in der Kälte in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Schmeckt bitter. — $KC_6H_2O_6N_3S$. Rotbraune Nadeln. Explodiert heftig bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in wäßr. Äther.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfid, Methyl-pikryl-sulfid $C_7H_5O_6N_3S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid, Na_2S und CH_3I (BLANKSMA, *R.* **20**, 427). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfoxyd, Methyl-pikryl-sulfoxyd $C_7H_5O_7N_3S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-pikryl-sulfid durch HNO_3 oder durch Chromsäure in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **20**, 427). — Gelbe Krystalle. F: 210°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfid, 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylsulfid $C_{12}H_5O_{10}N_5S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *Darst.* Man trägt in 10 ccm einer alkoh. Lösung von K_2S (enthaltend 1 g K_2S) 1,8 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und dann 2,2 g Pikrylchlorid ein (WILLGERODT, *Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.* **6**, 305). — Große, dicke, gelbe Krystalle (aus Eisessig) oder kleine, fast farblose Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 217°. Löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin.

Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylsulfid, Dipikrylsulfid $C_{12}H_4O_{12}N_6S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 4,4 g Pikrylchlorid in Alkohol und 10 ccm einer alkoh. Kaliumsulfidlösung (enthaltend 1 g K_2S); man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisiert ihn aus Eisessig um (WILLGERODT).

— Goldgelbe längliche Blättchen (aus siedendem Eisessig oder aus Aceton + Wasser). F: ca. 226° (W.). Äußerst leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (W.). — Bleibt beim Kochen mit CrO_3 in Eisessig, sowie beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) auf 200° unverändert (BLANKSMA, *R.* **20**, 425).

Phenyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-sulfon, 2.4.6-Trinitro-diphenylsulfon, Phenyl-pikryl-sulfon, 2.4.6-Trinitro-sulfobenzid $C_{12}H_7O_8N_3S = (O_2N)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8,7 g Pikrylchlorid und 5 g Benzolsulfinsäure in alkoh. Lösung beim Erwärmen (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151). — Schwachgelbe Rhomboeder (aus Benzol). F: 233° (korr.). Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol.

Thiocyansäure-[2.4.6-trinitro-phenyl]-ester, 2.4.6-Trinitro-phenylrhodanid, Pikrylrhodanid $C_7H_2O_6N_4S = (O_2N)_3C_6H_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Ammoniumthiocyanat (CROCKER, LOWE, *Soc.* **85**, 649). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzylalkohol). Wird bei ca. 285° dunkel. Leicht löslich in Benzylalkohol, Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther.

[p-Carboxymethylthio-phenyl]-arsenmonoxyd $C_8H_7O_3SAs = OAs\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2318.

Selenanalogon des Phenols und seine Derivate.

Selenophenol, Phenylselenmercaptan $C_6H_6Se = C_6H_5\cdot SeH$. *B.* Bei der Einw. von HCl-haltigem Wasser auf das aus Phenylmagnesiumbromid und Selen in Äther entstehende Prod.; gleichzeitig bildet sich Diphenyldiselenid und Diphenylselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 762; [3] **35**, 670; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 36, 38; WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 407, 411). Man trägt 4,5 g Natrium in die (nicht gekühlte) Lösung von 6 g Diphenyldiselenid in Alkohol ein; man entfernt den Alkohol und säuert mit verd. Schwefelsäure an (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1763). Durch Reduktion der Benzolseleninsäure $C_6H_5\cdot SeO_2H$ (Syst. No. 1591a) mit Zink und Salzsäure (STOECKER, KRAFFT, *B.* **39**, 2200). Aus Benzolselenonsäure $C_6H_5\cdot SeO_3H$ (Syst. No. 1591a) bei der Einw. reduzierender Agenzien, am besten von Zink und Salzsäure (DOUGHTY, *Am.* **41**, 333). — Intensiv unangenehm riechendes Öl. Kp_{760}: 183,6° (korr.) (W.); Kp: 183° (K., L.; S., K.), 182° (T.). D^0: 1,5057; D^{15}: 1,4865 (K., L.). Sehr wenig löslich in Wasser (K., L.), leicht in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (D.). — Wird an der Luft sofort zu Diphenyldiselenid oxydiert (K., L.; D.). Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser oder bei elektrolytischer Oxydation Diphenyldiselenid (T., *A. ch.* [8] **15**, 47, 49). — $AgSe\cdot C_6H_5$. Gelber Niederschlag (D.).

Methyl-phenyl-selenid $C_7H_8Se = C_6H_5\cdot Se\cdot CH_3$. *B.* Man verwandelt Diphenyldiselenid durch Einw. von Natrium in absol. Alkohol in das Natriumsalz des Selenophenols und läßt die Lösung in Methyljodid einlaufen (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1553). — Hellgelbes Öl von aromatischem Geruch. Kp: 200—201°. — Vereinigt sich mit Bromessigsäure zu bromwasserstoffsaurem Methylphenylselenetin $C_6H_5\cdot Se(CH_3)Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 346).

Diphenylselenid $C_{12}H_{10}Se = (C_6H_5)_2Se$. *B.* Entsteht neben Diphenyldiselenid beim Eintragen von 18 g $AlCl_3$ in die Lösung von 30 g $SeCl_4$ in 80 g Benzol unter Kühlung; man erwärmt nach 48 Stdn. auf 25—27° und gießt nach 100 Stdn. in angesäuertes Wasser (KRAFFT, KASCHAU, *B.* **29**, 429; vgl. CHABRIÉ, *A. ch.* [6] **20**, 223). Neben Selenophenol und Diphenyldiselenid durch Einw. von Selen auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Wasser (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 36, 38). Man erhitzt 43,6 g Diphenylsulfon mit 15,8 g Selen so stark, daß SO_2 entweicht und destilliert dann bei einer 320° nicht übersteigenden Temperatur; das Destillat wird im Vakuum rektifiziert (KR., LYONS, *B.* **27**, 1761; vgl. KR., VORSTER, *B.* **26**, 2817). Aus Diphenylselenon und PCl_3 bei Zimmertemperatur (STOECKER, KR., *B.* **39**, 2198). — Öl. Kp: 301—302° (KR., V.); Kp_{138}: 227°; Kp_{55}: 199°; $Kp_{16,5}$: 167°; Kp_{10}: 159° (korr.) (KR., L.; KR., KA.). D^0: 1,3712; $D^{15,1}$: 1,3561 (KR., V.; KR., KA.); D^{25}: 1,323 (T.). Mischbar mit Alkohol und Äther (KR., V.). — Kaliumdichromat in Eisessig oxydiert zu Diphenylselenoxyd $(C_6H_5)_2SeO$ (KR., V.). Brom erzeugt ein Dibromid (S. 346) (KR., V.). Wird von Schwefel bei 300° in Diphenylsulfid übergeführt (KR., STEINER, *B.* **34**, 560).

Verbindung $C_{12}H_9OClSe$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von Diphenylselenid mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas HCl (CHABRIÉ, *A. ch.* [6] **20**, 242). — Krystalle. F: 145°. — Unzersetzt löslich in Kalilauge. Wird von kalter Salpetersäure nicht angegriffen.

Diphenylselenoxyd $C_{12}H_{10}OSe = (C_6H_5)_2SeO$ und salzartige Derivate vom Typus $(C_6H_5)_2SeAc_2$. *B.* Diphenylselenoxyd entsteht durch Oxydation von Diphenylselenid mit

Kaliumdichromat in Eisessig (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2821). Bei allmählichem Versetzen von Diphenylseleniddibromid mit kalter 15%iger Natronlauge; zuletzt erwärmt man gelinde (KR., V.). — Schmilzt, nach dem Trocknen, bei 113—114° (KR., V.). — Zerfällt bei 230° bis 240° oder bei der Destillation im Vakuum in Diphenylselenid und Sauerstoff (KR., V.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Diphenylselenon (s. u.) (KR., LYONS, *B.* **29**, 425). Überschüssige Salzsäure erzeugt Diphenylseleniddichlorid (KR., V.). — Diphenylseleniddichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Se = (C_6H_5)_2SeCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Diphenylselenoxyd mit überschüssiger HCl (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2820). Glänzende Prismen. Schmilzt, mäßig rasch erhitzt, bei 179—180°. — Diphenylseleniddibromid $C_{12}H_{10}Br_2Se = (C_6H_5)_2SeBr_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine kalte alkoh. Lösung von Diphenylselenid (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2818). Rubinrote bis gelbe Nadeln oder Tafeln. Rhombisch bipyramidal (BILLOWS, *Z. Kr.* **40**, 289). Bildet Mischkrystalle mit Diphenyltelluriddibromid (S. 347) (PELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 635; *G.* **36** II, 461). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 140° (KR., V.; TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 39), ca. 148° (KR., LYONS, *B.* **27**, 1765). Natronlauge (und auch schon heißes Wasser usw.) erzeugt Diphenylselenoxyd (KR., V.).

Diphenylselenon $C_{12}H_{10}O_2Se = (C_6H_5)_2SeO_2$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von Diphenylselenoxyd (s. o.) mit $KMnO_4$ (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 425). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 155° (KR., L.). $Kp_{9,5}$: 270—271° (geringe Zers.) (KR., L.). — Spaltet bei vorsichtiger Erhitzung Sauerstoff ab unter Bildung von Diphenylselenid; bei Überhitzung erfolgt Verpuffung (KR., L.). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Diphenylselenid (KR., L.). Mit konz. Salzsäure entsteht schon in der Kälte Diphenylseleniddichlorid (KR., L.). Gibt mit PCl_5 x.x'-Dichlor-diphenylselenid, mit PCl_3 (bei langsamer Einw.) Diphenylselenid (STOECKER, KR., *B.* **39**, 2198).

Methyl-carboxymethyl-phenyl-selenoniumhydroxyd, Base des Methylphenylselenetins $C_9H_{12}O_3Se = (CH_3)(C_6H_5)Se(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Bromid $C_9H_{11}O_2Se\cdot Br$. *B.* Aus Methyl-phenyl-selenid und Bromessigsäure (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1553). Weiße Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 111°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Doppelsalz des Jodids mit Mercurijodid $C_9H_{11}O_2Se\cdot I + HgI_2$. *B.* Aus dem d-Bromcamphersulfonat des d- oder des l-Methylphenylselenetins oder aus dem Hydrobromid des Methylphenylselenetins und einer Lösung von HgI_2 in wäßr. KI-Lösung (P., N.). Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. Optisch inaktiv. — Doppelsalz des Chlorids mit Platinchlorid $2C_9H_{11}O_2Se\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Wurde in zwei enantiostereoisomeren Formen dargestellt aus den entsprechenden d-Bromcamphersulfonaten und Platinchlorid (P., N.). Rechtsdrehende Form. Mikrokrystallinisches gelbes Pulver. F: 171°. $[\alpha]_D$: +6,34° (0,5124 g in 25 ccm Aceton). Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton. Linksdrehende Form. Gelbe Prismen. F: 171°. $[\alpha]_D$: −6,25° (0,5225 g in 25 ccm Aceton). Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton.

Diphenyldiselenid $C_{12}H_{10}Se_2 = [C_6H_5\cdot Se-]_2$. *B.* Entsteht neben Diphenylselenid beim Eintragen von $AlCl_3$ in die Lösung von $SeCl_4$ in Benzol (KRAFFT, KASCHAU, *B.* **29**, 431; vgl. CHABRIÉ, *A. ch.* [6] **20**, 228). Bei der Einw. von HCl-haltigem Wasser auf das aus Phenylmagnesiumbromid und Selen in Äther entstehende Produkt; gleichzeitig entstehen Selenophenol und Diphenylselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 763; *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **35**, 670; *A. ch.* [8] **15**, 36, 38). Man erwärmt 2 Tage lang 30 g Diphenylselenid mit 10 g Selen zum deutlichen Aufwallen und fraktioniert dann im Vakuum (KR., LYONS, *B.* **27**, 1762). Aus Selenophenol durch spontane Oxydation an der Luft (DOUGHTY, *Am.* **41**, 333) oder durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser oder mittels Elektrolyse in alkal. Lösung (T., *A. ch.* [8] **15**, 47, 49). — Große gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 63,5° (KR., L.), 63° (D.), 62° (T.). Siedet nicht unzersetzt bei 202—203° bei 11 mm (KR., L.). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Selen und Diphenylselenid (KR., L.). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension bei 50° entsteht Benzolselenonsäure (STOECKER, KR., *B.* **39**, 2199). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) die Verbindung $C_6H_5\cdot SeO_2H + HNO_3$ (Syst. No. 1591a) (ST., KR.).

4-Chlor-selenophenol, p-Chlor-phenylselenmercaptan $C_6H_5ClSe = C_6H_4Cl\cdot SeH$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, neben 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid und 4.4'-Dichlor-diphenylselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 673; *A. ch.* [8] **15**, 36, 41). — Weiße Blättchen (aus Äther). F: ca. 55°. — Oxydiert sich sehr rasch an der Luft.

Bis-[4-chlor-phenyl]-selenid, 4.4'-Dichlor-diphenylselenid $C_{12}H_8Cl_2Se = (C_6H_4Cl)_2Se$ (s. auch den zweitfolgenden Artikel). *B.* Entsteht neben Diphenylselenid beim Erhitzen von Diphenylseleniddichlorid im Einschmelzrohr auf 180° (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**,

1764). Neben p-Chlor-selenophenol und 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid durch Einw. von Selen auf p-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 673; *A. ch.* [8] **15**, 36, 42). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—96° (K., L.), 94° (T.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-diselenid, 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid $C_{12}H_8Cl_2Se_2$ = $[C_6H_4Cl\cdot Se-]_2$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-selenophenol und 4.4'-Dichlor-diphenylselenid durch Einw. von Selen auf p-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 673; *A. ch.* [8] **15**, 36, 42). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 85—86°.

x.x'-Dichlor-diphenylselenid $C_{12}H_8Cl_2Se = (C_6H_4Cl)_2Se$. *B.* Aus Diphenylselenon und PCl_5 (STOECKER, KRAFFT, *B.* **39**, 2198). — Krystallinisch. F: 95°. Kp_{18}: 212°.

4-Brom-selenophenol, p-Brom-phenylselenmercaptan $C_6H_5BrSe = C_6H_4Br\cdot SeH$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Brom-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, neben 4.4'-Dibrom-diphenyldiselenid und 4.4'-Dibrom-diphenylselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 672; *A. ch.* [8] **15**, 36, 40). — Weiße Blättchen (aus Äther). F: 75—77°. — Oxydiert sich sehr rasch an der Luft.

Bis-[4-brom-phenyl]-selenid, 4.4'-Dibrom-diphenylselenid $C_{12}H_8Br_2Se$ = $(C_6H_4Br)_2Se$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf Diphenylselenid (CHABRIÉ, *A. ch.* [6] **20**, 234). Beim Erhitzen von Diphenylseleniddibromid im Einschmelzrohr (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1765). Durch Einw. von Selen auf p-Brom-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, neben 4.4'-Dibrom-diphenyldiselenid und 4-Brom-selenophenol (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 672; *A. ch.* [8] **15**, 36, 41). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (T.), 115,5° (KR., L.).

Bis-[4-brom-phenyl]-diselenid, 4.4'-Dibrom-diphenyldiselenid $C_{12}H_8Br_2Se_2$ = $[C_6H_4Br\cdot Se-]_2$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Brom-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, neben 4.4'-Dibrom-diphenylselenid und 4-Brom-selenophenol (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 672; *A. ch.* [8] **15**, 36, 41). Durch Oxydation des 4-Brom-selenophenols in alkal. Lösung (T.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 107—108°.

Derivate des Telluranalogons des Phenols.

Diphenyltellurid $C_{12}H_{10}Te = (C_6H_5)_2Te$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von 50 g Quecksilberdiphenyl mit 36,5 g Tellur in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr auf 220—230° (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1769; STEINER, *B.* **34**, 570). — Flüssig. Kp_0: 110—112° (ST.), Kp_9: 161—162° (PELLINI, *G.* **32** I, 141); Kp_{10}: 174° (KR., L.; ST.); $Kp_{16,5}$: 182—183° (KR., L.); siedet unter gewöhnlichem Druck bei 312—320° und zersetzt sich hierbei unter Bildung von Benzol (KR., L.). D^0: 1,5741; $D^{15,2}$: 1,5558 (KR., L.); $D_4^{15,75}$: 1,60273; $D_4^{25,5}$: 1,60458 (PE., MENIN, *G.* **30** II, 471). $n_\alpha^{15,75}$: 1,68407, $n_D^{15,75}$: 1,69303, $n_\beta^{15,75}$: 1,71975; $n_\alpha^{25,5}$: 1,67911; $n_D^{25,5}$: 1,68859; $n_\beta^{25,5}$: 1,71426 (PE., M.). — Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit Schwefel auf 220° Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid (KR., ST., *B.* **34**, 561). — Verwendung zur Bestimmung des Mol.-Gew. des Tellurs: ST.

Diphenyltelluroxyd $C_{12}H_{10}OTe = (C_6H_5)_2TeO$ und salzartige Derivate vom Typus $(C_6H_5)_2TeAc_2$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf Diphenyltelluriddibromid (s. u.) (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1770). — Nadeln (aus Xylol). F: oberhalb 185° (Zers.). — Diphenyltelluriddichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Te = (C_6H_5)_2TeCl_2$. *B.* Beim Leiten von trocknem Chlor in eine äther. Lösung von Diphenyltellurid (LYONS, BUSH, *Am. Soc.* **30**, 834). Weiße Prismen (aus Xylol). F: 160°. — Diphenyltelluriddibromid $C_{12}H_{10}Br_2Te = (C_6H_5)_2TeBr_2$. *B.* Aus Diphenyltellurid und Brom in Äther (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1770). Schwefelgelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff oder aus Benzol). Tetragonal (stabile Modifikation) und triklin pinakoidal (labile Modifikation ?) (BILLOWS, *Z. Kr.* **40**, 290; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 40). Bildet Mischkrystalle mit $(C_6H_5)_2SeBr_2$ (PELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 634; *G.* **36** II, 461). F: 203,5° (KR., L.). Wird durch Natronlauge in Diphenyltelluroxyd übergeführt (KR., L.).

2. Oxy-Verbindungen C_7H_8O.

Hierunter fallen die drei isomeren Oxy-methyl-benzole $CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$ — gewöhnlich „Kresole" genannt. Sie entstehen bei der Destillation der Steinkohle und finden sich daher im Steinkohlenteer (SCHOTTEN, TIEMANN, *B.* **11**, 783; SCHULZE, *B.* **20**, 410; vgl. WILLIAMSON, FAIRLIE, *A.* **92**, 319; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 463). Gemische von Kresolen entstehen auch bei der Destillation mancher Holzarten; so sind sie im Fichtenholzteer (DUCLOS, *A.* **109**,

136), im Buchholzteer (MARASSE, *A*. **152**, 64; BÉHAL, CHOAY, *Bl*. [3] **11**, 703) und im Eichenholzteer (B., CH.) nachgewiesen worden. Andere Bildungen von Kresolen aus natürlichen Produkten s. bei den einzelnen Kresolen.

Darst. des Teerkresols: Durch fraktionierte Destillation des aus dem Steinkohlenteer herausfraktionierten „Mittelöls" erhält man das zwischen 160° und 250° siedende „Carbolöl", welches ca. 25—40% Phenole, 25—40% Naphthalin und 7% Basen enthält. Man befreit das Carbolöl von Naphthalin durch Abscheidung des letzteren in Kühlhäusern, unterwirft das abgetropfte Öl einer nochmaligen fraktionierten Destillation, fängt die zwischen 160° und 205° siedende Fraktion auf und entzieht ihr die Phenole durch Behandlung mit Natronlauge; zur rohen Trennung des Kresolgemisches vom Phenol wendet man hierbei zuerst nur einen Teil der erforderlichen Menge Natronlauge an, so daß nur das Phenol in Lösung geht und bringt erst nach dessen Entfernung mit neuen Mengen Natronlauge die Kresole in Lösung (vgl. BEHRENS, *D*. **208**, 367; DAVIS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12**, 234; *B*. **26** Ref., 595). Die das Rohkresol enthaltende alkal. Flüssigkeit befreit man von noch gelösten oder suspendierten Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen und Einleiten von Wasserdampf bis zur vollständigen Klärung; man filtriert von abgeschiedenen Harzteilchen, fällt das Rohkresol durch Einleiten von Kohlendioxyd und unterwirft es, sowie die von der Verarbeitung des Rohphenols auf Phenol zurückbleibenden Mutterlaugen, der fraktionierten Destillation (LUNGE, KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1912], S. 724 ff., 763 ff.; vgl. auch MUSPRATTS Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VIII [Braunschweig 1905], S. 53; SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle [Halle 1908], S. 76 ff.).

Das rohe Teerkresol kommt unter der Bezeichnung „100%ige rohe flüssige Carbolsäure", dunkel, als dunkle ölige Flüssigkeit in den Handel. Durch Destillation werden daraus die „100%ige flüssige Carbolsäure, hell" und andere reinere Kresolgemische des Handels erhalten (LU., KÖ., S. 778). — SCHULZE (*B*. **20**, 410) fand im Teerkresol ca. 40% m-Kresol, 35% o-Kresol und 25% p-Kresol. Nach WEGER (*Z. Ang.* **22**, 394) variieren diese Zahlen je nach Herkunft, Aufarbeitung und Siedepunkt des Teerkresols (vgl. auch C. FISCHER, KOSKE, *C*. **1903** I, 983).

Trennung der Kresole von Phenol und voneinander. Nach A. FRIEDLÄNDER (D. R. P. 181288; *C*. **1907** I, 1650) kann die Trennung der Kresole vom Phenol darauf gegründet werden, daß aus einer konz. Lösung der Phenole in einer konz. wäßr. Lösung von benzolsulfonsauren Salzen beim Verdünnen mit der etwa 10-fachen Menge Wasser sich nur die Kresole abscheiden, während Phenol in Lösung bleibt. — Trennung der Kresole von Phenol und von einander durch Überführung des Phenolgemisches in die Bariumsalze und fraktionierte Lösung derselben in Wasser oder durch sukzessive partielle Neutralisation des Phenolgemisches mit heißer Bariumhydroxydlösung und jedesmalige Krystallisation: RIEHM, D. R. P. 53307; *Frdl.* **2**, 9. Zur Trennung der drei Kresole erwärmt man das Kresolgemisch mit Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge auf 100—120°; die entstandenen Kresoxyessigsäuren lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol, bezw. durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Wasser trennen; sie liefern bei der Spaltung durch Mineralsäure die Kresole zurück (LEDERER, D. R. P. 79514; *Frdl.* **4**, 92). Aus dem Gemisch der drei isomeren Kresole kann man das o-Kresol durch wiederholte fraktionierte Destillation vollständig abscheiden und erhält dann ein Gemisch von ca. 60% m- und 40% p-Kresol, die sich nicht durch Fraktionierung trennen lassen, weil ihre Siedepunkte fast gleich sind (RASCHIG, *Z. Ang.* **13**, 759). Zur Trennung des m- und p-Kresols erhitzt man ihr Gemisch mit konz. oder rauchender Schwefelsäure und behandelt die gebildeten Kresolsulfonsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei 120—130°, wodurch die m-Kresol-sulfonsäure die Sulfogruppe abspaltet und m-Kresol überdestilliert, während die p-Kresol-sulfonsäure bei dieser Temperatur unverändert zurückbleibt und erst bei 140—160° gespalten wird (RA., D. R. P. 114975; *C*. **1900** II, 1141). Man kann auch die m- und p-Kresol-sulfonsäure oder ihre Natriumsalze mittels ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen, da die p-Kresol-sulfonsäure bezw. ihr Natriumsalz in Schwefelsäure schwer löslich ist und aus dem Sulfurierungsgemisch auskrystallisiert, während m-Kresol-sulfonsäure bezw. ihr Natriumsalz in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst bleibt (RA., D. R. P. 112545; *C*. **1900** II, 463). Man trennt das m- vom p-Kresol durch Erhitzen mit pyrosulfathaltigem Natriumdisulfat auf 100—110°, wobei nur m-Kresol sulfuriert wird (Chem. Fabrik Ladenburg, D. R. P. 148703; *C*. **1904** I, 553). Man sättigt das Kresolgemisch mit Kalkmilch bis zur Bildung neutraler Kresolcalciumsalze, worauf das schwerlösliche m-Kresol-calcium auskrystallisiert, oder man scheidet aus dem Kresolgemisch das m-Kresol-calcium durch Verwendung unzureichender Mengen Kalkmilch ab (Chem. Fabrik Ladenburg, D. R. P. 152652; *C*. **1904** II, 168). Durch Erwärmen eines Gemisches von m- und p-Kresol mit wasserfreier Oxalsäure (oder mit wasserfreiem saurem Oxalat) wird p-Kresol in den sauren Oxalester übergeführt, der sich beim Erkalten

krystallinisch abscheidet, während m-Kresol unter gleichen Bedingungen nicht verestert wird (RÜTGERS, D. R. P. 137584, 141421; *C.* **1903** I, 111, 1197). Trennung von p- und m-Kresol und von p- und o-Kresol durch Überführung der Gemische in Doppelverbindungen der freien Kresole mit ihren Alkalisalzen, von denen die Verbindung des p-Kresols in Benzol viel weniger löslich ist als die der Isomeren: GENTSCH, D. R. P. 156761, 157616; *C.* **1905 I**, 313.

Über die Giftwirkung der Kresole vgl.: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 120; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 562.

Die Kresole haben stärkere antiseptische Wirkung als Phenol (m-Kresol ist noch etwas wirksamer als seine Isomeren). Hierauf beruht die Anwendung des Rohkresols bezw. von Präparaten, die daraus hergestellt werden, als Mittel zur Desinfektion in der medizinischen Praxis, zur Bekämpfung von Tierseuchen, zur Reinigung von Aborten, Latrinen, Ställen, Viehtransportwagen usw. Größere Löslichkeit bezw. Emulgierbarkeit der Kresole und damit Erhöhung ihrer desinfizierenden Wirksamkeit wird zwecks Herstellung von Desinfektionsmitteln der Praxis erreicht durch Zusatz von Säuren wie Schwefelsäure, Oxalsäure (z. B. in den Präparaten Sanatol, Kresosteril), von Mineralöl (z. B. in Saprol), neutralen Teerölen und Harzseife (z. B. in Kreolin), am vorteilhaftesten durch Seifen (z. B. im Liquor Cresoli saponatus des Deutschen Arzneibuchs, in Sapocarbol, Lysol, Kresol Raschig) oder durch Salze von Phenolen oder Phenolcarbonsäuren (z. B. in Solutol, Solveol) (vgl. LUNGE, KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1912], S. 709 ff., 779 ff; G. SCHROETER in MUSPRATTS Enzyklopädischem Handbuch der Technischen Chemie, Erg.-Bd. III, 1 [Braunschweig 1915], S. 259; H. SCHNEIDER in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 702 ff.).

Zur Untersuchung des Teerkresols und der Kresolpräparate vgl.: LUNGE, BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III [Berlin 1911], S. 435, 446; LUNGE, KÖHLER, S. 826, 845.

1. ***2-Oxy-1-methyl-benzol, o-Oxy-toluol, o-Methyl-phenol, o-Kresol*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „o-Kresol" abgeleiteten Namen: (Formel: OH an 1, CH_3 an 2, Ringstellen 1–6; 2^1 für die Methylgruppe)

V. Zur Frage des Vorkommens von o-Kresol neben viel p-Kresol (als tolylschwefelsaure Kaliumsalze) im Pferdeharn und Menschenharn vgl.: PREUSSE, *H.* **2**, 355; BAUMANN, *H.* **3**, 252; **6**, 187, 188; BRIEGER, *H.* **4**, 207.

B. Zur Frage der Bildung von o-Kresol bei der Fäulnis von Pferdeleber neben viel p-Kresol s.: BAUMANN, BRIEGER, *H.* **3**, 149; BAU., *H.* **3**, 252. — o-Kresol entsteht neben den isomeren Kresolen bei der Destillation der Steinkohle, findet sich daher im Steinkohlenteer (vgl. SOUTHWORTH, *A.* **168**, 275; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 783; SCHULZE, *B.* **20**, 410); s. auch S. 347. Bildet sich neben den isomeren Kresolen bei der Destillation des Buchenholzes und Eichenholzes, daher im Holzteerkreosot enthalten (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 701; s. auch S. 347—348). Entsteht neben viel m-Kresol bei der Destillation des Schieferöls, ist daher ein Bestandteil des Grünnaphthakreosots (GRAY, *C.* **1902** II, 608). — o-Kresol entsteht beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 620; BARTH, *A.* **154**, 360). Durch Diazotieren von o-Toluidin in schwefelsaurer Lösung und Verkochen des Diazoniumsulfats mit Wasser (KEKULÉ, *B.* 7, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 451). Beim Erhitzen von 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Kalk (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149), von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salzsäure auf 210° (JACOBSEN, *B.* **14**, 2354), von 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180—185° oder mit Kalk (REMSEN, ILES, *Am.* **1**, 114, 115), oder von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit Kalk (VONGERICHTEN, RÖSSLER, *B.* **11**, 1587). Beim Erhitzen von Carvacrol mit P_2O_5 entsteht neben Propylen ein Produkt, das nach Behandlung mit schmelzendem Kali o-Kresol liefert (KE., FLEISCHER, *B.* **6**, 1089; KE., *B.* **7**, 1006). o-Kresol bildet sich auch bei der Destillation von Bebeerin (Syst. No. 4782) mit Zinkstaub (SCHOLTZ, *Ar.* **236**, 536).

Darst. des o-Kresols aus Steinkohlenteer s. S. 348. — Darst. aus o-Toluidin: Man löst 15 Tle. o-Toluidin in 500 Tln. Wasser und 15 Tln. Schwefelsäure (D: 1,8), gibt die theoretische Menge (etwa 12 Tle.) Kaliumnitrit in wäßr. Lösung hinzu, erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf, destilliert das gebildete o-Kresol im Dampfstrome ab, löst das Destillat in Natronlauge, säuert die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt das o-Kresol mit Äther aus; nach Abdampfen des Äthers reinigt man das o-Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrome (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769; vgl. IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 452). — Man läßt die Diazoniumsalzlösung aus o-Toluidin in eine auf 100° erhitzte Kupfersulfatlösung einfließen (SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE, D. R. P. 167211; *C.* **1906** I, 721).

Krystalle. F: 30° (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769), 30,05° (SSOBOLEWA, *Ph. Ch.* **42**, 80; Ж. **34**, 719), 31—31,5° (KEKULÉ, *B.* **7**, 1007). Kp: 191° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1182); Kp_{760}: 190,8° (korr.) (PINETTE, *A.* **243**, 37; vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138); $Kp_{717,8}$: 187,5° his 188° (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 614. D_{15}^{15}: 1,0511; D_{25}^{25}: 1,0477 (PE., *Soc.* **69**, 1182); D_4^{20}: 1,0482 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10); $D_4^{23,5}$: 1,0427 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177); $D_0^{3,6}$: 1,0053 (PI.; vgl. ZA.). Dichte hei verschiedenen Temperaturen: BO., GUYE. Ausdehnung: PI. — Löslichkeit des o-Kresols in Wasser: 2,5 Volumprozente (GRUBER, *C.* **1893** II, 874). Lösungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 201. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 58,2 (MASCARELLI, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **16** II, 569; *G.* **38** I, 42). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 244, in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 599; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 346. — $n_\alpha^{23,5}$: 1,54038; $n_\beta^{23,5}$: 1,55889 (EIJK.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1352. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilherlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. — Kompressihilität: RICH., MATH., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oberflächenspannung: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 88; BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441; RICH., MATH. — Schmelzwärme: STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 313. Molekulare Verhrennungswärme des flüssigen o-Kresols bei konstantem Druck: 883,0 Cal. (ST., RO., HER.). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1239. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1002; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 317. — Elektrolytische Dissoziationskonstante: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 293. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 670. o-Kresol ist in verd. Ammoniak schwer löslich (Unterschied von Phenol) (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 701; vgl. WILLIAMSON, FAIRLIE, *A.* **92**, 319). Wärmetönung hei der Neutralisation durch Natron: BERTHELOT, *A. ch.* [8] **7**, 201.

o-Kresol giht beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure (BARTH, *A.* **154**, 360). Die Überführung in Salicylsäure durch Erhitzen mit Ätzalkalien verläuft glatter bei Zusatz von Bleisuperoxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 796), Kupferoxyd, Mangansuperoxyd, Eisenoxyd (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471), Kaliumchlorat in Gegenwart von Kupfer oder Natriumchromat (RUDOLPH, *Z. Ang.* **19**, 384). Auch durch Erwärmen des o-tolylschwefelsauren Kaliums oder des mono-o-tolyl-phosphorsauren Kaliums mit alkal. Kaliumpermanganatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Säuren (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 708, 3306), oder beim Erhitzen der o-Kresoxyessigsäure mit Natron auf 260—270° (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151) entsteht Salicylsäure. Durch Oxydation von o-Kresol mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und Spaltung des zuerst entstehenden Schwefelsäureesters mit Säuren erhält man Toluhydrochinon (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 127). — o-Kresol liefert beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 200° his 220° im wesentlichen 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 374; SA., MAILHE, *C. r.* **140**, 350; *A. ch.* [8] **10**, 549; vgl. auch MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 108). — Bei langsamem Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine gekühlte, mit etwas Eisen versetzte Eisessiglösung des o-Kresols (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 328), oder hei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 210) entsteht 4-Chlor-o-kresol; leitet man Chlor in siedendes o-Kresol ein (CL., RIEMANN, *B.* **16**, 1601; CL., SCHWEITZER, *B.* **19**, 927; vgl. CL., JA.) oder läßt man 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol einwirken (MARTINI, *G.* **29** II, 60), so erhält man 4.6-Dichlor-o-kresol. Bei der Einw. von Chlor in der Kälte in Gegenwart von Eisen auf eine Chloroformlösung von o-Kresol erhält man wesentlich Trichlor-tolu-p-chinon (CL., MORRIS bei CL., HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 59). Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat hildet sich ein Gemisch von einem Dichlor-tolu-p-chinon und Trichlor-tolu-p-chinon (SOUTHWORTH, *A.* **168**, 273; vgl. CL., SCH.). Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf o-Kresol in Chloroform oder CCl_4, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Eisen, entsteht 4-Brom-o-kresol (CL., JA.; ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 274). Beim Behandeln von o-Kresol mit 2 Mol.-Gew. Brom in Wasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278), oder in Gegenwart von Eisen in Eisessig (CL., JA.), Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (ZI., HE.) hildet sich 4.6-Dihrom-o-kresol. Aus o-Kresol und 3 Mol.-Gew. Brom in $CHCl_3$ oder CCl_4, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Eisen, erhält man das 4.5.6- oder 3.4.6-Trihrom-o-kresol (S. 381) (ZI., HE.). Mit 4 Mol.-Gew. Brom in $CHCl_3$ oder CCl_4, am hesten in Gegenwart von Eisen (ZI., HE.) oder mit überschüssigem Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283) entsteht 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol. Versetzt man o-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol.-Gew. Brom, erhitzt dann auf 115—120° und fügt etwas über 1 Mol.-Gew. Brom hinzu, so erhält man 4.6.2¹-Tribrom-o-kresol (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 142). Durch 4-stdg. Erhitzen von o-Kresol mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 3.4.5.6-Tetrahrom-o-kresol (AU., ANSELMINO, *B.* **32**, 3595). Durch 8-stdg. Erhitzen von o-Kresol mit der dreifachen

Gewichtsmenge Brom in geschlossenem Rohr auf 100° wird 3.4.5.6.2[1]-Pentabrom-o-kresol gebildet (AU., ANS.). Läßt man Jod auf die wäßr.-alkoholisch-ammoniakalische Lösung von o-Kresol einwirken, so bildet sich eso-Dijod-o-kresol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 295). — Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von o-Kresol mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 370), oder mit Kaliumnitrit und wäßr. Schwefelsäure bei 5—10° (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766) entsteht Tolu-p-chinon-oxim-(4) (Nitroso-o-kresol) $(CH_3)^2\cdot C_6H_3(:N\cdot OH)^4(:O)^1$ bezw. $(CH_3)^2C_6H_3(NO)^4(OH)^1$ (Syst. No. 671a) (vgl. VIDAL, *C.* **1905** I, 1316; *Ch. Z.* **29**, 487). Bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung wurden erhalten 4-Nitro-o-kresol, 6-Nitro-o-kresol und 4.6-Dinitro-o-kresol (A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* **14**, 568, 570; RAPP, *A.* **224**, 175; HIRSCH, *B.* **18**, 1512; vgl. SCHULTZ, *B.* **40**, 4319). — o-Kresol liefert mit konz. Schwefelsäure in der Wärme o-Kresol-sulfonsäure-(4), in der Kälte daneben noch o-Kresol-sulfonsäure-(6) (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 330, 333; vgl. ENGELHARD, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 621; HANTKE, *B.* **20**, 3210); beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wird o-Kresol-disulfonsäure-(4.6) gebildet (CL., JA.). — Durch Erhitzen von 3 Mol.-Gew. o-Kresol mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ erhält man Phosphorsäure-tri-o-tolylester (HEIM, *B.* **16**, 1767; RAPP, *A.* **224**, 173). Mit PCl_5 (3 Mol.-Gew. o-Kresol auf 1 Mol.-Gew. PCl_5) erst in der Kälte, schließlich bei 140° entsteht Phosphorsäure-tri-o-tolyl-ester-dichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PCl_2$, bei 180°, unter Zersetzung dieser Verbindung, o-Chlor-toluol (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 157). — o-Kresol liefert beim Erhitzen mit Chlorzink-ammoniak + Chlorammonium auf 330—340° o-Toluidin und etwas o.o-Ditolylamin (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 548). — o-Kresol gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel und Alkalien auf höhere Temperatur einen braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 102897; *C.* **1899** II, 352). — Das Aluminiumsalz des o-Kresols liefert bei der trocknen Destillation o-Kresol, o.o-Ditolyläther und 4.5-Dimethyl-xanthen (Syst. No. 2370)[1]) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **49**, 26). Bei der Destillation von o-Kresol über Bleioxyd entsteht ein Xanthon-Homologes (?) vom Schmelzpunkt 162—163° (JEITELES, *M.* **17**, 58).

Durch Erhitzen von o-Kresol mit Chloroform und Alkali werden 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd gebildet (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770); unter geeigneten Bedingungen erhält man bei dieser Reaktion auch 1[1].1[1]-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) (Syst. No. 620) (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4208, 4214; AU., HESSENLAND, *B.* **41**, 1805). Bei mehrtägigem Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure und geringe Mengen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (SCHALL, *B.* **12**, 818). Durch Erhitzen von o-Kresol mit Benzotrichlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf und Natronlauge erhält man Phenyl-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (Syst. No. 588) (DOEBNER, SCHROETER, *A.* **257**, 68). — Beim Erhitzen von 1 Tl. o-Kresol mit 2 Tln. Phenol und mit $AlCl_3$ entsteht Xanthen (Syst. No. 2370) (GRAEBE, *B.* **16**, 862 Anm. 3). — o-Kresol kondensiert sich mit Formaldehyd in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zu 4-Oxy-3-methyl-benzylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). Durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes entsteht 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd: BAYER & Co., D. R. P. 201261; *C.* **1908** II, 1752; BLUMER, D. R. P. 206904; *C.* **1909** I, 965. — Durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von o-Kresol mit wasserfreier Blausäure und Benzol, das vorher in Kältemischung mit $AlCl_3$ versetzt wurde, und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766). Geschwindigkeit der Esterifikation von o-Kresol mit Essigsäureanhydrid: PANOW, *Ж.* **35**, 95; *C.* **1903** I, 1129. o-Kresolalkali liefert, mit CO_2 unter Druck erhitzt, bei Temperaturen unter 160° 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure, bei 160° bis 210° ein Gemisch dieser Säure mit 4-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), bei Temperaturen über 210° letztere Säure allein (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 65316; *Frdl.* **3**, 829; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 623; KEKULÉ, *B.* **7**, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 456; s. auch ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] 10 II, 241). Mit Kaliumdicarbonat in Glycerin im CO_2-Strom bei 180° entsteht 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (BRUNNER, *A.* **351**, 319). o-Kresol gibt eine äquimolekulare Additionsverbindung mit Harnstoff (KREMANN, *M.* **28**, 1132) und ebenso mit Anilin (KR., *M.* **27**, 93). — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol in alkal. Lösung entsteht 4-Benzolazo-o-kresol (Syst. No. 2113) und daneben 4.6-Bis-benzolazo-o-kresol, welches sich als Hauptprodukt bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol bildet (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 363; vgl. auch LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* **17**, 131, 874).

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von MÖHLAU (*B.* **49**, 169) und von RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 39), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienen sind.

o-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zu 65—69,8% verbrannt; der unverbrannte Teil geht größtenteils an Schwefelsäure, in kleiner Menge an Glykuronsäure gebunden in den Harn über (JONESCU, *Bio. Z.* **1**, 399; *C.* **1906** II, 1510; vgl. BAUMANN, *H.* **3**, 253; PREUSSE, *H.* **5**, 59); ein geringer Teil erscheint im Harn als 2-Methyl-hydrochinon (B.; P.). Zur Giftwirkung des o-Kresols vgl.: GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 146; GIBBS, REICHERT, *Am.* **16**, 445; K. TOLLENS, *A. Pth.* **52**, 220; WANDEL, *A. Pth.* **56**, 165; vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 563. Giftwirkung gegen Pflanzen: TRUE, HENKEL, *Bot. Zentralblatt* **76**, 361 [1898]. Zur desinfizierenden Wirkung des o-Kresols vgl.: FRÄNKEL, *C.* **1889** II, 459; SEYBOLD, *C.* **1899** I, 440; C. FISCHER, KOSKE, *C.* **1903** I, 984; RAPP, *C.* **1907** II, 717; **1909** II, 2206; MC BRYDE, *C.* **1907** II, 1435; BLYTH, GOODBAN, *C.* **1908** I, 661; SCHNEIDER, *C.* **1908** I, 662. Zur Verwendung als Desinfektionsmittel im Gemisch mit den isomeren Kresolen s. auch S. 349. — Über Verwendung zur Darstellung von Kunstharzen s. S. 351.

Die wäßr. Lösung des o-Kresols wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (BARTH, *A.* **154**, 360; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770). o-Kresol gibt mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion (LIEBERMANN, *B.* **7**, 249; vgl. DECKER, SSOLONINA, *B.* **36**, 2894). Farbenreaktionen mit einigen organischen Säuren in Gegenwart von kalter konz. Schwefelsäure: FENTON, BARR, *C.* **1906** I, 1425. Farbreaktion mit Natriumhypochromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Über Farbenreaktionen zur Unterscheidung des o-Kresols von Phenol und von m- und p-Kresol vgl. auch ARNOLD, WERNER, *C.* **1905** II, 1833. — Mikrochemischer Nachweis des o-Kresols: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg-Leipzig 1895], S. 16.

Trennung des o-Kresols von Phenol und den isomeren Kresolen s. S. 348—349.

Zur quantitativen Bestimmung des o-Kresols mit Brom vgl. KEPPLER, *Fr.* **33**, 473; DITZ, CEDIVODA, *Z. Ang.* **12**, 874, 897; VAUBEL, *Z. Ang.* **12**, 1031; DITZ, *Z. Ang.* **12**, 1155; **14**, 160; CLAUSER, *C.* **1900** I, 118; RUSSIG, FORTMANN, *Z. Ang.* **14**, 158.

Pikrat $2C_7H_8O + 3C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 88° (GOEDIKE, *B.* **26**, 3044).

$NaO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und Natriumalkoholat im Vakuum bei 120° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1249). Farblose, sehr hygroskopische Masse. — Bariumsalz. Löslich in 1,5 Tln. Wasser von 100° (RIEHM, D. R. P. 53307; *Frdl.* **2**, 10). — $Al(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von o-Kresol mit Aluminium (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **49**, 26). Amorphe Masse. Leicht löslich in Benzol. Verhalten bei der trocknen Destillation s. S. 351.

Funktionelle Derivate des o-Kresols.

2-Methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-o-tolyl-äther, Methyl-o-kresyl-äther $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit Methyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 37). Man versetzt o-Kresol mit absol. Methylalkohol, löst in der Mischung 1 At.-Gew. Natrium, gibt 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfit zu und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade (GERBER, D. R. P. 214783; *C.* **1909** II, 1511). Durch Diazotieren von o-Toluidin und Einw. von Methylalkohol auf das erhaltene Diazoniumsulfat (BROMWELL, *Am.* **19**, 567). — Kp: 171,3° (korr.) (PI., vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138), 170,1—172,1° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1187). D_0^0: 0,9957 (PI.); D_{15}^{15}: 0,9851; D_{25}^{25}: 0,9781 (PE.). Ausdehnung: PI. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (BR.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **67**, 1352. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilberlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1240. Dielektrizitätskonstante in Benzol: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1002. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung Methyläthersalicylsäure (BR.).

2-Äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-o-tolyl-äther, Äthyl-o-kresyl-äther $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresolkalium mit Äthylbromid in Alkohol (STAEDEL, *A.* **217**, 41). Durch Diazotieren von o-Toluidin und Zersetzung des Diazoniumsulfats mit Alkohol (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 394). — Flüssig. Kp: 180—181°; D: 0,9577 (ST., *A.* **217**, 41). — Beim Nitrieren wurden erhalten: die Äthyläther des 4-Nitro-o-kresols und des 4.6-Dinitro-o-kresols und etwas 4.6-Dinitro-o-kresol (ST., *A.* **217**, 153).

[β-Brom-äthyl]-o-tolyl-äther $C_9H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol mit o-Kresol und Äthylenbromid auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* **357**, 356). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_9: 123—125° (G.). Erstarrt bei —90° glasig (G.). — Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in β-Bromäthyläthersalicylsäure über (Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 213593; *C.* **1909** II, 1097).

Propyl-o-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit Propyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 38). — Kp: 204,1°. D_0^0: 0,9517. Ausdehnung: PI.

Butyl-o-tolyl-äther $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit Butyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 39). — Kp: 223,0°. D_0^0: 0,9437. Ausdehnung: PI.

o-Tolyläther des linksdrehenden Methyläthylcarbinocarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Amyl-o-tolyl-äther** $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresolnatrium mit akt. Amyljodid auf 150° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 139). — Kp: 210° bis 215°. D^{20}: 0,9839. n_D^{20}: 1,5049. $[\alpha]_D^{20}$: +3,86°.

n-Heptyl-o-tolyl-äther $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit n-Heptyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 39). — Kp: 277,5°. D_0^0: 0,9243. Ausdehnung: PI.

n-Octyl-o-tolyl-äther $C_{15}H_{24}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit n-Octyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 40). — Kp: 292,9°. D_0^0: 0,9231. Ausdehnung: PI.

Phenyl-o-tolyl-äther, 2-Methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 14 g o-Kresol, 15,7 g Brombenzol und 5,6 g Ätzkali in Gegenwart von 0,1 g Kupfer bei 200° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 87). — Nadeln. F: 21,5—22°. $Kp_{738,5}$: 267° (korr.). — Liefert beim Kochen mit $KMnO_4$-Lösung Phenyläthersalicylsäure.

[2-Nitro-phenyl]-o-tolyl-äther, 2'-Nitro-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von o-Kresolkalium und o-Brom-nitrobenzol (COOK, *Am. Soc.* **23**, 806). — Dunkelrote Flüssigkeit. Kp_{14}: 194—196°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. D^{20}: 1,195. Löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser.

2'.x-Dinitro-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* 2'-Nitro-2-methyl-diphenyläther wird mit konz. Salpetersäure erwärmt (COOK, *Am. Soc.* **25**, 64). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

2'-Nitro-2-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Aus 2'-Nitro-2-methyl-diphenyläther durch Lösen in konz. Schwefelsäure (COOK, *Am. Soc.* **23**, 808). — Rötlichgelbe sirupöse Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. 1 Tl. löst sich bei 80° in 2,5 Tln. Wasser. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit weit geringer. — $Sr(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 2H_2O$. Schneeflockenähnliche Krystalle von bräunlichgelber Farbe. 1000 Tle. Wasser lösen bei 100° 20 Tle., bei 31° 6,8 Tle. — $Ba(C_{13}H_{10}O_6NS)_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser). 1000 Tle. Wasser lösen bei 100° 7,45 Tle., bei 31° 1,2 Tle. — $Pb(C_{13}H_{10}O_6NS)_2$. Gelbe krystallinische Körner. 1000 Tle. Wasser lösen bei 100° 81,7 Tle., bei 31° 35 Tle.

[4-Nitro-phenyl]-o-tolyl-äther, 4'-Nitro-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Äquimolekulare Mengen p-Brom-nitrobenzol und o-Kresolkalium werden im Ölbade solange auf 135° erhitzt bis keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet (COOK, EBERLY, *Am. Soc.* **24**, 1200). — Rötlichbraunes Öl, das auch bedeutend unter 0° nicht erstarrt. Kp_{27}: 220—222°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird bei der Oxydation mit CrO_3 völlig zerstört.

4'.x-Dinitro-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4'-Nitro-2-methyl-diphenyläther mit Salpetersäure (COOK, EBERLY, *Am. Soc.* **24**, 1203). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Nitrobenzol, Anilin.

4'-Nitro-2-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Nitro-2-methyl-diphenyläther mit wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (COOK, EBERLY, *Am. Soc.* **24**, 1201). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Schmeckt bitter. F: 115°. Löslich in Säuren, Alkohol und heißem Benzol. — Natriumsalz. Gelbes Krystallpulver. F: 233°. In Wasser mit intensiv gelber Farbe leicht löslich. — Kaliumsalz. Gelbe Flocken. F: 205°. — $Cu(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 5(?)H_2O$. Grünlich gelbes Pulver. Wird bei 100° braun und nimmt an der Luft die ursprüngliche Farbe wieder an. — $Ba(C_{13}H_{10}O_6NS)_2$. Gelbe Krystallkörner. 1000 Tle. Wasser lösen bei 100° 13,27, bei 24° 3,77 Tle.

o.o-Ditolyläther, o.o-Dikresyläther, 2.2'-Dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Entsteht neben o-Kresol und 4.5-Dimethyl-xanthen[1]) bei der trocknen Destillation von o-Kresolaluminium (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **49**, 27). — Flüssig. Kp: 272—278°. $D^{14,3}$: 1,047. Riecht nach Geraniumblättern.

Äthylenglykol-di-o-tolyläther, α.β-Di-o-kresoxy-äthan $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man befeuchtet o-Kresolkalium mit wenig absol. Alkohol und

[1]) Vgl. Anm. S. 351.

digeriert mit Äthylenbromid 2 Stunden auf dem Wasserbad (STAEDEL, *A.* **217**, 41). — Krystallinische Masse. F: 79°. Schwer löslich in siedendem, absol. Alkohol.

Trimethylenglykol-di-o-tolyläther, α.γ-Di-o-kresoxy-propan $C_{17}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Farbloses Öl. Kp_{28}: 225°; Kp: 341—343° (GATTERMANN, *A.* **357**, 378).

Glycerin-mono-o-tolyläther, Dioxy-o-kresoxy-propan $C_{10}H_{14}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. o-Kresol mit 2 Tln. Glycerin und 1 Tl. Natriumacetat bei 200° bis 210° im Leuchtgasstrom (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 953). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 66°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach roter Farbe.

Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther, β-Oxy-α.γ-di-o-kresoxy-propan $C_{17}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und o-Kresolnatrium in Alkohol (BOYD, *Soc.* **83**, 1137; BOYD, MARLE, *Soc.* **95**, 1807). — Prismatische Krystalle. F: 36—37°. Kp_{13}: 226°. — Liefert, mit überschüssigem PCl_3 erhitzt und darauf mit Wasser zersetzt, Phosphorigsäure-mono-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropyl]-ester (s. u.); bei Anwendung von 2 oder 3 Mol.-Gew. Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther auf 1 Mol.-Gew. PCl_3 resultiert dagegen Phosphorigsäure-bis-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropyl]-ester (s. u.).

Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther-β-phosphit, Phosphorigsäure-mono-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropyl]-ester $C_{17}H_{21}O_5P$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot PO_2H_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther mit überschüssigem PCl_3 und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BOYD, *Soc.* **83**, 1138). — Prismen (aus Essigester). F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Essigester. — $Ca(C_{17}H_{20}O_5P)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Phosphorigsäure-bis-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropyl]-ester $C_{34}H_{39}O_7P$ = $[(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O]_2P \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Ammoniak (BOYD, *Soc.* **83**, 1139). — Nadeln (aus siedendem Essigester). F: 118—119°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem Essigester, unlöslich in Äther.

Formaldehyd-methyl-o-tolyl-acetal, Methylenglykol-methyl-o-tolyl-äther, Methoxymethyl-o-tolyl-äther $C_9H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresolnatrium und Chlordimethyläther in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 202—203°.

Formaldehyd-äthyl-o-tolyl-acetal, Methylenglykol-äthyl-o-tolyl-äther, Äthoxymethyl-o-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Kresolkalium und Chlormethyl-äthyl-äther in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 212—214°.

Formaldehyd-di-o-tolylacetal, Methylenglykol-di-o-tolyläther, Methylen-di-o-tolyläther $C_{15}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und o-Kresolnatrium bei 120—130° (ARNHOLD, *A.* **240**, 202). — F: 32,5°. D^{50}: 1,019.

Acetaldehyd-di-o-tolylacetal, α.α-Di-o-kresoxy-äthan, Äthyliden-di-o-tolyläther $C_{16}H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Kresol, 2 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Lösung und 1 Mol.-Gew. 1.1-Dichlor-äthan und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (FOSSE, ETTLINGER, *C. r.* **130**, 1194; *Bl.* [3] **23**, 517). — Riecht schwach kreosotartig. F: 12°. Kp_{27}: 180—185°; Kp_{16}: 173—175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Glykolaldehyd-o-tolyläther-hydrat, o-Kresoxyacetaldehyd-hydrat $C_9H_{12}O_3$=$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von o-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. F: 74°. Riecht durchdringend.

Glykolaldehyd-o-tolyläther-diäthylacetal, o-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Kresol, Chloracetal $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ und Natriumäthylat bei 6—8-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° (STOERMER, *B.* **30**, 1705; *A.* **312**, 277). — Öl. Riecht schwach aromatisch. Kp: 262°. D^{22}: 0,9928. — Kondensiert sich beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Eisessiglösung oder mit wasserfreier Oxalsäure zu 7-Methyl-cumaron (Syst. No. 2367).

Glykolaldehyd-o-tolyläther-oxim, o-Kresoxyacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (ST., *B.* **30**, 1705).

Glykolaldehyd-o-tolyläther-semicarbazon, o-Kresoxyacetaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von o-Kresoxyacetaldehydhydrat mit essigsaurem Semicarbazid (St., *B.* **30**, 1705; *A.* **312**, 277). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°.

[α-Oxy-propionaldehyd]-o-tolyläther, **α-o-Kresoxy-propionaldehyd** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Kp_{13}: 105—107° (Stoermer, *A.* **312**, 286; vgl. Kissel, Dissertation [Rostock 1901], S. 29).

[α-Oxy-propionaldehyd]-o-tolyläther-diäthylacetal, α-o-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 139—140° (St., *A.* **312**, 286; vgl. Ki.).

[α-Oxy-propionaldehyd]-o-tolyläther-oxim, α-o-Kresoxy-propionaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. F: 113—114° (St., *A.* **312**, 286; vgl. Ki.).

Acetol-o-tolyläther, Acetonyl-o-tolyl-äther, o-Kresoxyaceton $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus trocknem o-Kresolnatrium mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloraceton in Benzol (Stoermer, *A.* **312**, 288). — Kp: 240—241°.

o-Kresoxyaceton-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 178° (St., *A.* **312**, 289).

o-Tolyl-d-glykosid, o-Kresol-glykosid $C_{13}H_{18}O_6 =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Aus β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161) und o-Kresolkalium in Alkohol (Ryan, *Soc.* **75**, 1056). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—165°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Alkohol. — Hat intensiv bitteren Geschmack. Wird von Emulsin hydrolysiert.

Essigsäure-o-tolylester, o-Tolylacetat, o-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{760}: 208° (Raschig, Priv.-Mitteilung).

Orthoessigsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-orthoacetat $C_{23}H_{24}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3C\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 1.1.1-Trichlor-äthan mit einer Lösung von o-Kresol in Natronlauge (Heiber, *B.* **24**, 3683). — Säulen (aus Äther). F: 87,5—89°. Etwas löslich in Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, am wenigsten leicht in kaltem wäßr. Alkohol.

Chloressigsäure-o-tolylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 25 g o-Kresol, 60 g Chloressigsäure und 50 g Pyridin unter Eiskühlung mit 35,5 g $POCl_3$ und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (Einhorn, Hütz, *Ar.* **240**, 634). — Farbloses Öl. Siedet im Vakuum bei 147°.

α-Brom-propionsäure-o-tolylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäurebromid und o-Kresol in siedendem Benzol (Bischoff, *B.* **39**, 3834). — Kp_{12}: 139° (korr.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft.

α-Brom-buttersäure-o-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäurebromid und o-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3834). — Kp_{12}: 139,5° (korr.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft.

α-Brom-isobuttersäure-o-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäurebromid und o-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3834). — Kp_{12}: 127,5° (korr.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. D_{15}^{15}: 1,332.

α-Brom-isovaleriansäure-o-tolylester $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurebromid und o-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3835). — Kp_{12}: 143° (korr.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. D_{15}^{15}: 1,296.

Oxalsäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-oxalat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure und o-Kresol mit Phosphoroxychlorid zuletzt auf 130° (B., v. Hedenström, *B.* **35**, 3443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in CS_2, sonst leicht löslich.

Bernsteinsäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-succinat $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäure und o-Kresol mit Phosphoroxychlorid auf 120° (B., v. H., *B.* **35**, 4079). — Farbloses Öl. Kp_5: 238—240°.

Kohlensäure-äthylester-o-tolyl-ester, Äthyl-o-tolyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Kresolkalium und Chlorameisensäureäthylester (Bender, *B.* **13**, 699). Durch Erwärmen von Chlorameisensäure-o-tolylester mit absol. Äthylalkohol (Morel, *Bl.* [3] **21**, 821). — Flüssig. Kp: 235—237° (B.); Kp_{30}: 132° (M.). D^0: 1,1271 (M.). $n_D^{15,7}$: 1,49399 (M.).

Kohlensäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Wurde beim Einleiten von Phosgen in die mit Ameisensäure versetzte Pyridinlösung des o-Kresols erhalten (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 115). Durch Destillation von Chlorameisensäure-o-tolylester unter gewöhnlichem Druck (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 728). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (E., H.), 82° (B., M.). Leicht löslich in Eisessig (E., H.). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 150° entsteht eine amorphe braune Verbindung $C_{23}H_{20}O_4$(?), die sich in Alkalien mit weinroter Farbe löst (CAZENEUVE, *C. r.* **127**, 1021).

Kohlensäure-o-tolylester-chlorid, Chlorameisensäure-o-tolylester $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Phosgen in Toluol mit einer Lösung von o-Kresol in Natronlauge (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 725, 727; PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Flüssig. Kp_{25}: 114°; Kp_{35}: 119° (B., M.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Phosgen und Di-o-tolyl-carbonat (B., M.).

Kohlensäure-o-tolylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Di-o-tolyl-carbonat und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 110° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 20). — Krystalle. F: 52°. Kp_{15}: 178—179°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Kohlensäure-o-tolylester-dipropylamid, N.N-Dipropyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Di-o-tolyl-carbonat und 2 Mol.-Gew. Dipropylamin im geschlossenen Rohr bei 170° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 20). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{19}: 180°.

Kohlensäure-o-tolylester-thioureid, Thioallophansäure-o-tolylester, Thioharnstoff-N-carbonsäure-o-tolylester $C_9H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Senfölameisensäure-o-tolylester (s. u.) und Ammoniak (DIXON, *Soc.* **89**, 902). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser.

[Carbo-o-kresoxy]-thiocarbimid, Senfölameisensäure-o-tolylester $C_9H_7O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N{:}CS$. *B.* Wurde nur in Lösung erhalten beim Stehen von Chlorameisensäure-o-tolylester in Benzol mit Natriumrhodanid bei 30—40° (DIXON, *Soc.* **89**, 900). — Die Benzollösung liefert mit Ammoniak den Thioallophansäure-o-tolylester (s. o.); analog verläuft die Reaktion mit Anilin.

o-Kresoxyessigsäure, o-Tolylätherglykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 400 g Natronlauge (D: 1,30) in ein geschmolzenes Gemisch aus 98 g o-Kresol und 84 g Chloressigsäure (OGLIALORO, CANNONE, *G.* **18**, 511; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 151° bis 152° (O., C.). Schwerer löslich in Benzol als m- und p-Kresoxyessigsäure (LEDERER, D. R. P. 79514; *Frdl.* **4**, 92).

Salze. $NH_4C_9H_9O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismatische Nadeln (FORTE, *G.* **22** II, 528). — $LiC_9H_9O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzen (F.). — $NaC_9H_9O_3 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (F.). — $KC_9H_9O_3$. Nadeln (F.). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 5H_2O$. Blaue Täfelchen, fast unlöslich in kaltem Wasser (F.). — $AgC_9H_9O_3$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (F.). — $Mg(C_9H_9O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen (F.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (F.). — $Sr(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Blättchen (F.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Täfelchen (O., C.). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (F.). — $Cd(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln (F.). — $Pb(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Kleine Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser (O., C.). — $Mn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Schuppen (F.). — $Co(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Rosafarbene Flitter (F.). — $Ni(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Grüne Schuppen (F.).

o-Kresoxyessigsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von o-Kresoxyessigsäure (FORTE, *G.* **22** II, 543). — Flüssig. Kp: 248°.

o-Kresoxyessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der o-Kresoxyessigsäure auf 200° oder durch Kochen des Methylesters mit konz. wäßr. Ammoniak (FORTE, *G.* **22** II, 544). — Glänzende Tafeln. F: 128°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

o-Kresoxyessigsäure-o-tolylester $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresoxyessigsäure, o-Kresol und $POCl_3$ (BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 50—51°.

α-o-Kresoxy-propionsäure, o-Tolyläthermilchsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und trocknem o-Kresolnatrium bei 160° entsteht der Äthylester, welcher mit wäßr. Kali ($1^1/_0$ Mol.-Gew. KOH) verseift wird (BISCHOFF, *B.* **33**, 1251). Durch Oxydation von α-o-Kresoxy-propionaldehyd mit Silberoxyd (STOERMER, *A.* **312**, 286). — Würfelähnliche Krystalle (aus Äther). F: 93° (B.; ST.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B.).

α-o-Kresoxy-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{760}: 245—246°; Kp_{10}: 140°; D_{19}^{19}: 1,043 (Bi., *B.* **33**, 1249).

α-o-Kresoxy-propionsäure-o-tolylester $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-o-tolylester und o-Kresolnatrium in siedendem Xylol (Bi., *B.* **39**, 3835). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 188° (korr.). D_{15}^{15}: 1,103.

α-o-Kresoxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und o-Kresolnatrium bei 160° entsteht der Äthylester, welcher bei der Verseifung mit Kali die Säure liefert (Bi., *B.* **33**, 1252). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 49—52°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$.

α-o-Kresoxy-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp: 254—255° (Bi., *B.* **33**, 1251).

α-o-Kresoxy-buttersäure-o-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-o-tolylester und o-Kresolnatrium in siedendem Xylol (Bi., *B.* **39**, 3835). — Schwach gelbes Öl. Kp_{12}: 189° (korr.). D_{15}^{15}: 1,091.

α-o-Kresoxy-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit o-Kresolnatrium auf 160° und Verseifung des gebildeten Äthylesters (Bischoff, *B.* **33**, 1253). Aus o-Kresol beim Erwärmen mit Chloroform, Aceton und Natriumhydroxyd (Bargellini, *R. A. L.* [5] **15** I, 586; *G.* **36** II, 337). — Vierseitige Prismen. F: 75—76° (Bi.).

α-o-Kresoxy-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Öl. Kp_{760}: 245—248°; Kp_{29}: 147°; D^{19}: 1,032 (Bischoff, *B.* **33**, 1252).

α-o-Kresoxy-isobuttersäure-o-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-o-tolylester und o-Kresolnatrium in siedendem Xylol (Bischoff, *B.* **39**, 3836). — Hellgelbes Öl. Kp_{11}: 185° (korr.). D_{15}^{15}: 1,092.

α-o-Kresoxy-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresolnatrium mit α-Brom-isovaleriansäure-äthylester auf 160° und Verseifung des entstandenen Äthylesters (Bischoff, *B.* **33**, 1254). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 86—87°.

α-o-Kresoxy-isovaleriansäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp: 258—261° (Bischoff, *B.* **33**, 1253).

α-o-Kresoxy-isovaleriansäure-o-tolylester $C_{19}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-o-tolylester und o-Kresolnatrium in siedendem Xylol (Bischoff, *B.* **39**, 3836). — Hellgelbes Öl. Kp_{15}: 191° (korr.). D_{15}^{15}: 1,073.

β-o-Kresoxy-β-n-amyl-acrylsäure-amid $C_{15}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3){:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-amid und o-Kresolnatrium in überschüssigem o-Kresol bei 140° (Moureu, Lazennec, *C. r.* **142**, 895; *Bl.* [3] **35**, 536). — Braunes Öl. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Benzol, Aceton. — Wird durch 10%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Methyl-n-amyl-keton, o-Kresol, CO_2 und NH_3 gespalten.

β-o-Kresoxy-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril $C_{16}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3){:}CH \cdot CN$. *B.* Aus n-Hexyl-propiolsäure-nitril und o-Kresolnatrium in überschüssigem o-Kresol durch Erhitzen (Moureu, Lazennec, *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 532). — Kp_{15}: 195—196°; D_0^{20}: 0,9707.

o-Kresoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester oder Chlorfumarsäure-diäthylester und o-Kresolnatrium; man verseift mit alkoh. Kalilauge (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 1124). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 222° (Zers.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{14}: 184—185°; D_{25}^{25}: 1,1137 (Ruh., Bed., *Soc.* **77**, 1124).

[β-Oxy-γ-amino-propyl]-o-tolyl-äther, β-Oxy-γ-o-kresoxy-propylamin, β'-Amino-β-o-kresoxy-isopropylalkohol $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Glycid-o-tolyläther $O\langle{}^{CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{CH_2}$ (Syst. No. 2380) und alkoh.-wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (Boyd, Knowlton, *Soc.* **95**, 1803). — Tafeln. Erweicht bei 53°; F: 58—60°. Kp_{11}: 177°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkal. und absorbiert CO_2 aus der Luft. — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Farblose Tafeln (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 131°; ist bei

254° noch nicht ganz geschmolzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $2 C_{10}H_{15}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. — $2 C_{10}H_{15}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 203° (Zers.).

Bis-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-amin $C_{20}H_{27}O_4N$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Glycid-o-tolyläther und alkoh.-wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (B., Kn., *Soc.* **95**, 1805). — Nadeln (aus Essigester). F: 117,5°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol. Die alkoh. Lösung reagiert alkalisch.

Tris-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-amin $C_{30}H_{39}O_6N$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_3N$. *B.* Aus Glycid-o-tolyläther und alkoh.-wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (B., Kn., *Soc.* **95**, 1806). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung ist neutral gegen Lakmus. — Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eisessiglösung Tris-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-aminoxyd (s. u.). — $C_{30}H_{39}O_6N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134—135°. — $2 C_{30}H_{39}O_6N + 2 HCl + PtCl_4$. F: 141°.

Tris-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-aminoxyd $C_{30}H_{39}O_7N$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_3NO$. *B.* Aus Tris-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-amin und H_2O_2 in Eisessig (B., Kn., *Soc.* **95**, 1806). — Prismen (aus Benzol). F: 151°.

Diäthylaminoessigsäure-o-tolylester, Diäthylglycin-o-tolylester $C_{13}H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5 g Chloressigsäure-o-tolylester und 4 g Diäthylamin unter Eiskühlung (Einhorn, D. R. P. 105346; *C.* **1900** I, 270; Einhorn, Hütz, *Ar.* **240**, 634). — Farbloses Öl. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 142,5° (E., H.). — $C_{13}H_{19}O_2N + HBr$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (E.; E., H.). — $C_{13}H_{19}O_2N + HI$. Nadeln. F: 141,5° (E., H.).

Schwefelsäure-mono-o-tolylester, o-Tolylschwefelsäure, o-Kresylschwefelsäure $C_7H_8O_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *V.* und *B.* Zur Frage des natürlichen Vorkommens von o-tolylschwefelsaurem Kalium neben viel p-tolylschwefelsaurem Kalium im Pferdeharn und Menschenharn vgl.: Preusse, *H.* **2**, 355; Baumann, *H.* **3**, 252; **6**, 187, 188; Brieger, *H.* **4**, 207. o-Tolylschwefelsaures Kalium findet sich im Harn von Hunden, denen o-Kresol eingegeben wurde (Bau., *H.* **3**, 253; Pr., *H.* **5**, 59, 60; Jonescu, *Bio. Z.* **1**, 405; *C.* **1906** II, 1510). Entsteht aus o-Kresolkalium und $K_2S_2O_7$ (Bau., *B.* **11**, 1911). — Kaliumsalz. Blättchen und Tafeln. Löst sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als p-tolylschwefelsaures Kalium (Bau., *B.* **11**, 1911). Geht bei Erhitzen auf 140—150° in ein o-kresol-sulfonsaures Salz über (Bau., *B.* **11**, 1911).

Phosphorsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-phosphat $C_{21}H_{21}O_4P$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von 3 Mol.-Gew. o-Kresol mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (Heim, *B.* **16**, 1767; Rapp, *A.* **224**, 173). — Bleibt im Kältegemisch flüssig (H.). Siedet unter geringer Zersetzung (H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol (R.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure in Eisessig bildet sich 6-Nitro-o-kresol (R.). Beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat entstehen o-Kresol, eine kreosotartig riechende Flüssigkeit und 4.5-Dimethylxanthon (Fosse, *C. r.* **136**, 1007; *Bl.* [3] **31**, 249). Beim Erhitzen mit KCN erhält man o-Tolunitril $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ und freies o-Kresol (H., *B.* **16**, 1776).

Phosphorsäure-tri-o-tolylester-dichlorid $C_{21}H_{21}O_3Cl_2P$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PCl_2$. *B.* Man bringt 3 Mol.-Gew. o-Kresol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Abkühlung zur Reaktion und erwärmt schließlich bis auf 140° (Autenrieth, Geyer, *B.* **41**, 157). — Gelbliches Öl. — Zersetzt sich bei ca. 180° unter Bildung von o-Chlor-toluol. Gibt mit 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol Phosphorsäure-di-o-tolylester-anilid.

Arsenigsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-arsenit $C_{21}H_{21}O_3As$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3As$. *B.* Man erhitzt o-Kresol mit As_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (Lang, Mac Key, Gortner, *Soc.* **93**, 1370). — Dunkelbraune Flüssigkeit. Kp_{30}: über 360°.

Antimonigsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-antimonit $C_{21}H_{21}O_3Sb$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3Sb$. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresol mit Sb_2O_3 in analoger Weise wie bei der Bildung von Tri-o-tolyl-arsenit oder beim Erhitzen von o-Kresol mit Sb_2O_3 und Calciumspänen (Mac Key, *Soc.* **95**, 609). — Dunkelbraune Krystalle. F: 16°. Kp_{30}: 352°. D: 1,480. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Orthokieselsäure-tetra-o-tolylester, Tetra-o-tolyl-orthosilicat $C_{28}H_{28}O_4Si$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_4Si$. *B.* Aus o-Kresol und $SiCl_4$ bei 50—60°, zuletzt bei 200—220° (Hertkorn, *B.* **18**, 1687). — Flüssig. Konnte einmal krystallisiert erhalten werden, als die Lösung in petrolätherhaltigem Benzol im Eisschrank neben Paraffin und konz. Schwefelsäure lang-

sam abdunstete. Die Krystalle wurden an der Luft trübe und schmolzen bei Zimmertemperatur. Kp: 435—438°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig in Ligroin.

Substitutionsprodukte des o-Kresols.

4-Chlor-2-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[5-chlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht aus 4-Chlor-2-amino-toluol (vgl. GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **19**, 2438) durch Diazotieren und Kochen des Diazoniumsulfats mit absol. Alkohol (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 210). — Flüssig. Kp: 210—220°; $D^{19,5}$: 1,127.

5-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Chlor-o-kresol $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Bei langsamem Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlorgas in die gut gekühlte, mit etwas Eisendraht versetzte eisessigsaure Lösung von o-Kresol (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 328). Aus o-Kresol und 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 211). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—49° (P., Co.). Kp: 220—225° (P., Co.). — Liefert beim Bromieren ein Chlorbromkresol, das von CrO_3 zu 6-Brom-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6H_2Br^6(:O)_2^{1,4}$ oxydiert wird (CL., J.). Verwendung zur Darstellung von o-Oxy-monoazofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 210964; *C.* **1909** II, 243.

5-Chlor-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-o-kresol, Methyljodid und Kaliumhydroxyd (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 211). Aus Methyl-o-tolyl-äther durch SO_2Cl_2 (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 227). — $Kp_{758,4}$: 212,6—214,6° (korr.).

6-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Chlor-o-kresol $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-2-amino-toluol durch Diazotierung und Verkochung (NOELTING, *B.* **37**, 1019; ULLMANN, PANCHAUD, *A.* **350**, 112). Durch Behandeln von diazotiertem 6-Amino-2-oxytoluol mit Kupferchlorürlösung (N., *B.* **37**, 1021). — Nadeln (aus Wasser). F: 86° (N.). Kp: 225° (U., P.). — Liefert bei der Behandlung der Eisessiglösung mit einem Gemisch von 100%iger Salpetersäure und Eisessig 6-Chlor-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol und 6-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol (N.). Gibt in alkal. Lösung mit diazotiertem p-Nitro-anilin 6-Chlor-2-oxy-5-[p-nitro-benzol-azo]-toluol $CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

6-Chlor-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3-chlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol mit 20%iger Natronlauge und Dimethylsulfat (ULLMANN, PANCHAUD, *A.* **350**, 112). — Flüssig. Kp: 213,5°. Mit Alkohol und Äther mischbar.

1¹-Chlor-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-chlormethyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in o-Methoxybenzylalkohol unter Kühlung (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 165). — Sechsseitige Platten. F: 29—30°. Kp_{11}: 110—112° (korr.). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Der Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute stark an.

3.5-Dichlor-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dichlor-o-kresol $C_7H_6OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Leiten von Chlor in siedendes o-Kresol (CLAUS, RIEMANN, *B.* **16**, 1601; CL., SCHWEITZER, *B.* **19**, 927; vgl. CL., JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 328). Durch Einw. von 70 g Sulfurylchlorid auf 30 g o-Kresol (MARTINI, *G.* **29** II, 60). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 54° (C., SCH.), 54,5—55° (M.). Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther usw. (C., R.; C., SCH.). Festes 4.6-Dichlor-o-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur 2 Mol. NH_3, vollständig erst nach ca. 36 Stdn. (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Beim Verdampfen einer Lösung von 4.6-Dichlor-o-kresol in alkoh. Ammoniak hinterbleibt kein Ammoniaksalz, sondern freies 4.6-Dichlor-o-kresol (Unterschied von 2.6-Dichlor-p-kresol) (O., R.). — 4.6-Dichlor-o-kresol wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (C., R.). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure entsteht 6-Chlor-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6H_2Cl^6(:O)_2^{1,4}$, mit Chromsäure und Eisessig ein Gemisch eines Dichlortoluchinons mit 3.5.6-Trichlor-tolu-p-chinon (C., SCH.).

3.5-Dichlor-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4.6-dichlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-o-kresol mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (MARTINI, *G.* **29** II, 61). — Prismen von aromatischem Geruch. F: 29—30°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure bildet sich 3.5-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (M.).

1¹.1¹-Dichlor-2-oxy-1-methyl-benzol, 2¹.2¹-Dichlor-o-kresol, o-Oxy-benzalchlorid $C_7H_6OCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (HENRY, *B.* **2**, 135). — Prismen (aus Äther). F: 82°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ungemein leicht in CS_2 und Äther.

$1^1.1^1$-Dichlor-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-dichlormethyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Methoxy-benzaldehyd und PCl_5 (STUART, *Soc.* **53**, 404). — Flüssig. Kp: 231°. Sehr unbeständig. Wird durch warmes Wasser sofort in o-Methoxy-benzaldehyd und HCl zerlegt.

Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenyl]-ester $C_{21}H_{15}O_4Cl_6P = (CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. *B.* Man läßt PCl_5 auf Salicylaldehyd unter Kühlung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (STUART, *Soc.* **53**, 403). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Wird von wäßr. Kalilauge nicht verseift.

Phosphorsäure-[4-chlor-2-trichlormethyl-phenyl]-ester-dichlorid $C_7H_3O_2Cl_6P = CCl_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $(ClOC)^1C_6H_3Cl^5(O \cdot POCl_2)^2$ und PCl_5 im geschlossenen Rohr bei 185—190° (ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 321). — F: 59—60°. Kp_{15}: 197°.

Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-trichlormethyl-phenyl]-ester-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_7P = CCl_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen molekularer Mengen 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäurechlorid und PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 50—60° (ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 308). — Krystalle (aus Aceton). F: 102—104°. — Bildet bei mehrstündigem Kochen mit Wasser die 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure zurück. Gibt bei 12-stdg. Erhitzen mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 200° ein Gemisch von Substanzen, unter denen das 2.3.5-Trichlor-benzotrichlorid $C_6H_2Cl_3 \cdot CCl_3$ vorzuherrschen scheint.

3-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Brom-o-kresol $C_7H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzoesäure mit Kalk auf 300° (ROBERTSON, *Soc.* **63**, 789). — Öl. Kp_{749}: 199—200°. — Beim Nitrieren entsteht 6-Brom-4-nitro-o-kresol.

5-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Brom-o-kresol $C_7H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen einer Chloroformlösung von einem Mol.-Gew. Brom in eine gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Kresol in $CHCl_3$, in die vorher etwas Eisendraht (0,1 vom Gewicht des Kresols) eingetragen ist (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 324). Beim Stehenlassen von o-Kresol in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit der berechneten Menge Brom (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 273, 274). Neben 4-Brom-6-nitro-o-kresol, durch Diazotieren von 5-Brom-2-amino-toluol und Verkochen (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 324). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 64°; sublimierbar; Kp: 235° (C., J.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Z., H.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *B.* **36**, 3176. Löslich in heißer Sodalösung, krystallisiert beim Erkalten wieder aus (Z., H.). — Liefert in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumnitrit (Z., *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., H.) oder mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure unter Kühlung (C., J.) 4-Brom-6-nitro-o-kresol.

6-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Brom-o-kresol $C_7H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-2-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen (NOELTING, *B.* **37**, 1022). Durch Behandeln von diazotiertem 2-Oxy-6-amino-toluol mit Kupferbromürlösung (N., *B.* **37**, 1023). — Nadeln. F: 95°. 100 g Wasser von 70° lösen 0,95 g Substanz. — Liefert beim Nitrieren in Eisessiglösung 3-Brom-6-nitro-o-kresol und 3-Brom-4-nitro-o-kresol. Gibt in alkal. Lösung mit diazotiertem p-Nitro-anilin 6-Brom-2-oxy-5-[p-nitro-benzol-azo]-toluol $CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

3-Chlor-5-brom-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Chlor-4-brom-o-kresol $C_7H_6OClBr = CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot OH$. *B.* Bei langsamem Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlorgas in die gekühlte eisessigsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-o-kresol (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 328). — Nadeln. F: 48°. — Wird von CrO_3 und Essigsäure zu 6-Chlor-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6H_2Cl^6(:O)_2^{1.4}$ oxydiert.

1^1-Chlor-5-brom-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-brom-2-chlormethyl-phenyl]-äther $C_8H_8OClBr = CH_2Cl \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-methoxy-benzylalkohol und PCl_5 in Benzol (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3499). — Stechend riechendes Öl.

3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dibrom-o-kresol $C_7H_6OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresol und der 2 Mol.-Gew. Brom entsprechenden Menge Bromwasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278). Aus o-Kresol und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 326), in Chloroform oder CCl_4 (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 273, 275) in Gegenwart von etwas Eisen. Aus saurem 3.5-Dibrom-1-methyl-benzol-diazonium-(2)-sulfat bei der Einw. des Sonnenlichtes auf die verd. schwefelsaure Lösung oder beim Erhitzen in 63%iger Schwefelsäure (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55, 56). Aus 3.3'-Dimethyl-4.4'-dioxy-diphenylmethan in siedendem Eisessig mit Brom in Eisessig, neben 5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 168). — Nadeln. F: 56—57° (W.), 57° (C., J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (C., J.). Sehr wenig löslich in Wasser

(C., J.), sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (Z., H.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *B.* **39**, 3176. Festes 4.6-Dibrom-o-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — 4.6-Dibrom-o-kresol wird von Chromsäure in essigsaurer Lösung zu 6-Brom-toluchinon $(CH_3)^2C_6H_2Br^6(:O)_2^{1.4}$ oxydiert (C., J.). Liefert in Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit 4-Brom-6-nitro-o-kresol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., H.). Liefert mit rauchender Salpetersäure 4.6-Dinitro-o-kresol (C., J.).

3.5-Dibrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-o-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 276). — Nadeln. F: 62°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser.

5.1¹-Dibrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.2¹-Dibrom-o-kresol, 5-Brom-2-oxy-benzylbromid $C_7H_6OBr_2 = CH_2Br\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: AUWERS, *B.* **34**, 4256; **39**, 3161. — *B.* Aus o-Oxy-benzylalkohol (4,5 g in 20 ccm Äther) und Brom (2 ccm in 8 ccm Chloroform) (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 142). — Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 98° (A., B.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwerer in kaltem Eisessig, Ligroin und Petroläther, unlöslich in Alkali (A., B.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: A., *B.* **39**, 3176. — Wird durch Zink und starke Salzsäure zu 5-Brom-o-kresol reduziert (A., B.). Wird durch Kochen mit Aceton und Wasser in 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol übergeführt (A., B.). Scheidet aus essigsaurer Kaliumjodid-Lösung in der Kälte kein Jod aus (A., B.). Durch Kochen mit Natriumacetat in Essigsäure entsteht das Acetat des 5-Brom-2-oxy-benzylalkohols (A., B.). Durch Anilin entsteht N-[5-Brom-2-oxy-benzyl]-anilin $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (A., B.).

5.1¹-Dibrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4-brom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2Br_2 = CH_2Br\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4 g 4.2¹-Dibrom-o-kresol durch gelindes Kochen (2 Stdn.) mit 8 ccm Essigsäureanhydrid (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°.

Phosphorsäure-[4.6-dibrom-2-trichlormethyl-phenyl]-ester-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_5Br_2P = CCl_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot POCl_2$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-2-oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 oder von molekularen Mengen 3.6-Dibrom-2-oxy-benzoesäure-chlorid und PCl_5 in geschlossenem Rohr auf 100° (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 327). — Tafeln (aus hochsiedendem Petroläther). F: 129—130°. Verwittert an der Luft.

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5OBr_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus o-Kresol in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit der berechneten Menge Brom in Gegenwart von Eisen (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 275). — Nadeln (aus Petroläther). F: 79°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (Z., H.). — Liefert in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumnitrit 3.4- oder 4.6-Dibrom-6-nitro-o-kresol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 564; Z., H.).

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.5.6- oder 3.4.6-tribrom-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 276). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 72—73°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser.

3.5.1¹-Tribrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.6.2¹-Tribrom-o-kresol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid $C_7H_5OBr_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **34**, 4256; **39**, 3160. — *B.* Aus 4-Brom-o-kresol oder 4.6-Dibrom-o-kresol mit Brom bei 170° (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 279). Man behandelt eine Lösung von 4,6 g o-Oxy-benzylalkohol in Äther-Chloroform mit 4 ccm Brom und verreibt das gelbe Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser (AU., BÜTTNER, *A.* **302**, 134, 146). — *Darst.* Man gibt zu 1 Mol.-Gew. o-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol.-Gew. Brom, erhitzt auf 116—120°, fügt ein weiteres Mol.-Gew. Brom (+10% Überschuß) hinzu und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Ligroin um (AU., SCHROETER, *A.* **344**, 142). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 116—118° (AU., B.). Leicht löslich in Äther und Essigester, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin, unlöslich in wäßr. Alkali (AU., B.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AU., *B.* **39**, 3176. — Wird mit Zink und Salzsäure zu 4.6-Dibrom-o-kresol reduziert (AU., B.). Wird von wäßr. Schwefelkali nicht angegriffen (AU., B.). Durch Kochen mit Aceton und Wasser entsteht 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylalkohol (AU., B.). Durch Kochen mit Methylalkohol erhält man Methyl-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-äther $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (AU., B.). Durch Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung (AU., B.) oder beim Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (ANSELMINO, *B.* **35**, 798) entsteht [3.5-Di-

brom-2-oxy-benzyl]-acetat. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetat des 4.6.2¹-Tribrom-o-kresols (Au., B.). Einw. von Methylamin: Au., *A.* **344**, 95; Au., Sch., *A.* **344**, 143. Mit Anilin in Benzol entsteht N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) (Au., B.); analog verläuft die Reaktion mit Diisoamylamin, Benzylamin und Piperidin (Au., B.; Au., *A.* **344**, 95; Au., Sch., *A.* **344**, 143).

3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brom-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6.2¹-Tribrom-o-kresol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Auwers, Büttner, *A.* **302**, 150). — Nadeln (aus starkem Alkohol). F: 120—121° (Au., B., *A.* **302**, 150). Reichlich löslich in warmem Alkohol und warmem Ligroin, in den übrigen organischen Mitteln schon in der Kälte (Au., B., *A.* **302**, 150). — Wird in essigsaurer Lösung von Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur allmählich, bei 70° rasch in 4.6.2¹-Tribrom-o-kresol zurückverwandelt (Au., B., *A.* **302**, 150). Gibt mit Silberacetat in Benzollösung die Diacetylverbindung des 3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl-alkohols (Au., B., *A.* **302**, 150). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in Benzol bei 40° Diäthyl-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-amin $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$; erhitzt man jedoch in geschlossenem Rohr auf 100°, oder läßt man überschüssiges Diäthylamin ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man infolge Abspaltung der Acetylgruppe Diäthyl-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-amin (Au., *A.* **332**, 220). Beim Erhitzen mit Anilin in siedendem Benzol entsteht N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-N-acetyl-anilin $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (Au., *B.* **38**, 1923; Au., Anselmino, Richter, *A.* **332**, 177); analog entsteht beim Kochen mit einer alkoh. Lösung von vic.-m-Xylidin die Verbindung $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Au., *A.* **365**, 279 Anm. 2). Mit Methylanilin in siedendem Benzol erhält man N-Methyl-N-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-anilin $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Au., *A.* **332**, 225). Bei der Einw. von Piperidin in Äther bei —12° bis —15° erhält man N-[3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzyl]-piperidin; bei Ausführung des Versuches bei höherer Temperatur (in Benzol oder Chloroform) wurde unter Abspaltung des Acetylrestes N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-piperidin erhalten (Au., B., *A.* **302**, 150; Au., *A.* **332**, 215). Mit 2 Mol.-Gew. Piperazin in Aceton entsteht N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-piperazin (Syst. No. 3460); arbeitet man in siedender Xylollösung, so erhält man die acetylfreie Verbindung $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ (Au., *A.* **332**, 223). Mit Tetrahydrochinolin in Xylol findet selbst beim Kochen keine Acetylabspaltung statt, es entsteht N-[3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzyl]-tetrahydrochinolin (Au., *A.* **332**, 224). Mit Phenylhydrazin in Benzol oder Äther entsteht ein Gemisch von N-Phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N-acetyl-hydrazin und N-Phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N'-acetyl-hydrazin (Au., Dannehl, *A.* **360**, 2, 8). Mit asymm. und symm. Acetylphenylhydrazin erhält man in Benzollösung bei 120—130° N-Phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N.N'-diacetyl-hydrazin (Au., D.), mit p-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol in geschlossenem Rohr bei 100° N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N'-acetyl-hydrazin (Au., *A.* **364**, 172).

Propionsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit Propionylchlorid auf dem Wasserbad (Au., *A.* **364**, 181). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 89°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. — Liefert in benzolischer Lösung mit Phenylhydrazin N-Phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N'-propionyl-hydrazin.

Önanthsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{17}O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und Önanthsäurechlorid bei 160° (Au., *B.* **42**, 276). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 41°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Liefert mit Phenylhydrazin in Benzol N-Phenyl-N'-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-N'-önanthoyl-hydrazin.

Laurinsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{19}H_{27}O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und Laurinsäurechlorid gelinde in evakuiertem Gefäße (Auwers, Bergs, Winternitz, *A.* **332**, 201). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60—61°. Leicht löslich. Liefert beim Kochen mit benzolischer Anilinlösung N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-N-lauroyl-anilin.

Palmitinsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{35}O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit Palmitinsäurechlorid in evakuiertem Gefäß (Au., Be., Wi., *A.* **332**, 202). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_4OBr_4 = CH_3\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, auf o-Kresol (Bodroux, *C. r.* **126**, 1283). Aus o-Kresol in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit berechneter Menge Brom, am besten in Gegenwart von Eisen (Zincke, Hedenström, *A.* **350**,

274, 276). Durch 4-stdg. Erhitzen von o-Kresol mit Brom in geschlossenem Rohr auf 100° (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3595). Aus 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol durch längere Einw. von feuchtem Brom (AU., AN., *B.* **32**, 3595). Durch Eintropfen von 5 g Carvacrol in 100 g Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält (BODROUX, *Bl.* [3] **25**, 818). — Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform oder Benzin + Benzol). F: 206—207° (AU., AN.), 208° (B., *Bl.* [3] **25**, 818), 205° (Z., H.). Schwer löslich in kaltem Eisessig (AU., AN.), wenig in Ligroin (AU., AN.) und Benzin (Z., H.), leicht in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol (Z., H.). — Liefert in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumnitrit 3.4.5-Tribrom-6-nitro-o-kresol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 564; Z., H.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte entsteht Tetrabrom-methylchinitrol (s. u.) oder bei längerer Einw. ein Salpetersäure-additionsprodukt desselben (s. u.); bei energischer Einw. der Salpetersäure entsteht 3.5.6-Tribrom-tolu-p-chinon $(CH_3)^2 \cdot C_6Br_3^{3.5.6}(:O)_2^{1.4}$ (Z., KLOSTERMANN, *B.* **40**, 679). Erfolgt die Einw. der Salpetersäure in Eisessiglösung, so bildet sich in der Kälte Tetrabrom-methylchinitrol, ohne Kühlung bildet sich eine Verbindung $C_7H_4O_6N_2Br_4$ (s. u.) (Z., K.). — Desinfizierende Wirkung: BECHHOLD, EHRLICH, *H.* **47**, 198.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_3O_3NBr_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_2N}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CBr}{CBr:CBr}>CBr$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol mit konz. Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (ZINCKE, KLOSTERMANN, *B.* **40**, 681). — Gelbes Krystallpulver. Sintert bei 71° und zersetzt sich dann unter Entwicklung brauner Dämpfe. Leicht löslich in Benzol, Äther, löslich in Benzin, Eisessig. — Verharzt beim Aufbewahren unter Rotfärbung. Wird beim Erwärmen mit Lösungsmitteln unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt. Reduktionsmittel bilden 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol zurück. Bei der Behandlung mit alkoh. Alkali entsteht 3.5.6-Tribrom-4-nitro-o-kresol. Bei der Einw. von wasserhaltigem Äther oder beim Erwärmen mit Methylalkohol erhält man 3.4.5.6-Tetrabrom-o-benzochinon-methid-(1) $(CH_2:)^1C_6Br_4^{3.4.5.6}(:O)^2$ (Syst. No. 638). Beim Kochen mit Benzin entsteht Tetrabrom-methylchinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CBr}{CBr:CBr}>CBr$ (Syst. No. 741).

Salpetersäure-Tetrabrom-methylchinitrol $C_7H_4O_6N_2Br_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_2N}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CBr}{CBr=\!=\!=\!=\!CBr}>CBr$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol mit Salpetersäure (D: 1,46—1,48) (Z., K., *B.* **40**, 684). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Benzin). Schmilzt bei 99° unter Entwicklung von roten Dämpfen. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln unter Bildung von Tetrabrom-methylchinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CBr}{CBr:CBr}>CBr$.

Verbindung $C_7H_4O_6N_2Br_4 = CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CBr:CBr \cdot CBr:CBr \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$ (?). *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (Z., K., *B.* **40**, 684). Aus Salpetersäure-Tetrabrom-methylchinitrol mit Soda (Z., K.). — Weiße Nadeln. Schmilzt bei 139° unter Entwicklung brauner Dämpfe. Leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, Eisessig. — Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln tritt allmähliche Zersetzung, mit Alkali Aufbrausen ein. Beim Befeuchten mit Anilin erfolgt Verpuffung; in äther. Lösung entstehen mit Anilin eine rote Verbindung $C_{19}H_{16}O_4N_3Br$ und eine gelbe Verbindung $C_{19}H_{17}O_5N_3$.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.4.5.6-tetrabrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol-natrium und CH_3I (ANSELMINO, *B.* **35**, 150). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140,5°. — Wird von feuchtem Brom nicht verändert.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[3.4.5.6-tetrabrom-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 276). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3.4.5.1[1]- oder 3.5.6.1[1]-Tetrabrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.5.6.2[1]- oder 3.4.6.2[1]-Tetrabrom-o-kresol, 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid $C_7H_4OBr_4 = CH_2Br \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen des 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresols (S. 361) mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., H., *A.* **350**, 280). — Nadeln oder Säulen (aus Benzol + Benzin). F: 134°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Reduktion in Eisessig mit Zink + Bromwasserstoff das 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresol. Mit Aceton und Wasser entsteht der 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylalkohol. Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht Methyl-[3.4.5- oder 3.5.6-tribrom-2-oxy-benzyl]-äther. Beim Kochen mit Eisessig + Natriumacetat entsteht der Essigsäure-[3.4.5- oder 3.5.6-tribrom-2-oxy-benzyl]-ester.

3.4.5.1[1]- oder 3.5.6.1[1]-Tetrabrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.5.6- oder 3.4.6-tribrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_2Br \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid (s. o.) beim Kochen mit Essig-

säureanhydrid oder besser beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (Z., H., *A.* **350**, 281). — Nadeln (aus Benzin). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol.

3.4.5.6.1¹-Pentabrom-2-oxy-1-methyl-benzol, 3.4.5.6.2¹-Pentabrom-o-kresol, 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid $C_7H_3OBr_5 = CH_2Br \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von o-Kresol mit der dreifachen Gewichtsmenge Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3596). Aus 15—20 g rohem 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresol und 15—20 ccm Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (AU., SCHROETER, *A.* **344**, 147). Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol mit Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 284). Durch mehrstündige Digestion mit wäßr. Bromwasserstoffsäure befeuchteten 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzols mit Brom bei Wasserbadwärme (AU., AN., *B.* **32**, 3595). — Nädelchen (aus Eisessig oder Benzol + Benzin). F: 158° bis 159° (AU., AN.), 156° (AU., SCH.; Z., H.). Leicht löslich in Äther, Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin und Benzin (AU., AN.; Z. H.). Wird von wäßr. Alkali nicht aufgenommen (AU., AN.). — Geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol über (AU., AN.). Verhält sich gegen wäßr. Aceton, Methylalkohol, Natriumacetat + Essigsäure und Essigsäureanhydrid analog dem 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid (Z., H.). Liefert in Benzollösung mit einer wäßr. Methylaminlösung Methyl-bis-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-benzyl]-amin; mit Benzylamin erhält man 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-dibenzylamin, mit Piperidin N-[3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzyl]-piperidin (AU., *A.* **344**, 95; AU., SCH., *A.* **344**, 147). Mit Dimethylanilin in Benzol entsteht das Hydrobromid des 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-4'-dimethylamino-diphenylmethans (AU., ZAUBITZER, *A.* **334**, 327).

3.4.5.6.1¹-Pentabrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[3.4.5.6-tetrabrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_5O_2Br_5 = CH_2Br \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid mit Essigsäureanhydrid, oder besser beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 285). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 156° (Z., H.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin (Z., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin in Benzol N-[3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzyl]-N-acetyl-anilin: AUWERS, ANSELMINO, RICHTER, *A.* **332**, 179.

6-Jod-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Jod-o-kresol $C_7H_7OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 6-Jod-2-amino-1-methyl-benzol oder durch Behandeln von diazotiertem 3-Amino-o-kresol mit konz. Kaliumjodidlösung (NOELTING, *B.* **37**, 1025). — Nadeln. F: 90°.

3.5-Dibrom-1¹-jod-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.6-dibrom-2-jodmethyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_2I = CH_2I \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht den Essigsäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester in alkoh. Lösung mit Jodkalium (STEPHANI, *B.* **34**, 4286). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Schwer löslich in Petroläther.

x.x-Dijod-2-oxy-1-methyl-benzol, eso-Dijod-o-kresol $C_7H_6OI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von o-Kresol in wäßr.-alkoh. Ammoniak (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 295). — Nadeln. F: 69,5°. Löslich in organischen Mitteln.

x.x-Dijod-2-pikryloxy-1-methyl-benzol, Pikryl-[x.x-dijod-2-methyl-phenyl]-äther $C_{13}H_7O_7N_3I_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus eso-Dijod-o-kresol-kalium und Pikrylchlorid in Äther (W., K., *J. pr.* [2] **39**, 296). — Hellgelbe Büschel (aus Eisessig). F: 204°.

x.x-Dijod-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[x.x-dijod-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Dijod-o-kresol-kalium und Acetylchlorid (W., K., *J. pr.* [2] **39**, 295). — Tafeln (aus Eisessig). F: 56°.

Phosphorsäure-[4.6-dijod-2-trichlormethyl-phenyl]-ester-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_5I_2P = CCl_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-oxy-benzoesäure und PCl_5 im geschlossenen Rohr bei 100° (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 334). — Sternförmige Krystalle (aus hochsiedendem Petroläther). F: 126°. — Wird von kaltem Wasser nur langsam zersetzt; beim Kochen mit Wasser bildet sich 3.5-Dijod-2-oxy-benzoesäure.

5-Nitroso-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-o-kresol $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit dem Tolu-p-chinon-oxim-(4) $(CH_3)^2C_6H_3(:N \cdot OH)^4(:O)^1$, Syst. No. 671 a.

3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus m-Nitro-toluol und feinverteiltem Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur (WOHL, D. R. P. 116790; *C.* **1901** I, 149). Neben 4-Nitro-o-kresol bei der Einw. von Salpetersäure auf o-Kresol in Eisessig (unter Kühlung) (A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* **14**, 568; RAPP, *A.* **224**, 175; HIRSCH, *B.* **16**, 1512) oder in Benzol (SCHULTZ, *B.* **40**, 4319). Durch Nitrierung von Tri-o-tolyl-phosphat in Eisessig (R.). Man diazotiert o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in saurer Lösung und kocht die verd. wäßr. Diazoniumsalzlösung mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (NOELTING, WILD, *B.* **18**, 1339). Man diazotiert o-Toluidin mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitrit in saurer Lösung und zersetzt das Reaktionsprodukt mit siedender Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 299). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 69,5° (H., v. M.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (H., v. M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (SCH.). — $NaC_7H_6O_3N$. Hellrote Nadeln (FRAZER, *Am.* **30**, 320). — $KC_7H_6O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Lichtrote Säulen (F.). — $RbC_7H_6O_3N + H_2O$. Dunkelkirschrote Krystalle (F.).

3-Nitro-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-o-kresol-kalium mit 2 Tln. CH_3I ohne Zusatz von Methylalkohol (HOFFMANN, v. MILLER, *B.* **14**, 569) oder unter Zusatz von Methylalkohol (SPIEGEL, MUNBLIT, *B.* **39**, 3241) auf 115°. — Flüssig.

3-Nitro-2-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-o-kresol-kalium und C_2H_5Br im geschlossenen Rohr auf 120° (STAEDEL, *A.* **217**, 50) oder durch 16-stdg. Erwärmen von 6-Nitro-o-kresol-kalium mit C_2H_5Br und Alkohol auf dem Wasserbade (SPIEGEL, MUNBLIT, KAUFMANN, *B.* **39**, 3242). — Gelbes Öl. Kp: 249—250° (SP., M., K.).

3-Nitro-2-propyloxy-1-methyl-benzol, Propyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-o-kresol-kalium mit Propylbromid und Propylalkohol auf 160° (SP., M., K., *B.* **39**, 3243). — Gelbliches Öl. Kp: 210—212°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3-Nitro-2-allyloxy-1-methyl-benzol, Allyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 6-Nitro-o-kresol-kalium mit Allyljodid und Allylalkohol auf dem Wasserbade (SP., M., K., *B.* **39**, 3244). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Kohlensäure-äthylester-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-o-kresol und Chlorameisensäureäthylester in alkalischer Lösung (UPSON, *Am.* **32**, 21). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 32—33°.

4-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 5-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* und *Darst.* Entsteht neben 6-Nitro-indazol $O_2N \cdot C_7H_5N_2$ (Syst. No. 3473), wenn man 30 g 4-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol in einem Gemisch aus 60 g konz. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser mit einer Lösung von 14 g $NaNO_2$ in 200 ccm Wasser diazotiert, die Lösung langsam auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich ein Gemisch des 6-Nitro-indazols und des 5-Nitro-o-kresols aus (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3636; vgl. NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 269). Man kocht dieses Gemisch mit einem Überschuß von Natriumcarbonatlösung, beim Erkalten krystallisiert Nitroindazol aus, während 5-Nitro-o-kresol gelöst bleibt. Aus der abfiltrierten Lösung fällt man durch Schwefelsäure das 5-Nitro-o-kresol, das schließlich aus Ligroin umkrystallisiert wird (SPIEGEL, MUNBLIT, KAUFMANN, *B.* **39**, 3241; vgl. MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* **26**, 2351). Man diazotiert 20 g 4-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol in 300 ccm Schwefelsäure bei 0° mit einer wäßr. Lösung von 9,5 g Natriumnitrit und trägt langsam die Diazoniumsalzlösung in ein siedendes Gemisch von 200 ccm Schwefelsäure und 400 ccm Wasser ein; das abgeschiedene Öl erstarrt beim Abkühlen und wird aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert (ULLMANN, FITZENKAM, *B.* **38**, 3790). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 118° (MI., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (N., C.).

4-Nitro-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. 5-Nitro-o-kresol-Lösung mit Dimethylsulfat (ULLMANN, FITZENKAM, *B.* **38**, 3790). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol, Behandeln des sich abscheidenden Gemisches von 5-Nitro-o-kresol und 6-Nitro-indazol mit CH_3I und Kali, Zufügen von Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2241; vgl. WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3638). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 71° (U., F.), 73° (K., W.), 74° (WI., N., GRA.). Unlöslich in Wasser (U., F.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig (K., W.). — Gibt bei der Einw. von Luftsauerstoff in Gegenwart von methylalkoholischem Kali in der Kälte das 4.4'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-dibenzyl (GREEN, DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2080); beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali unter Luftzutritt

entsteht 4.4'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-stilben (GREEN, BADDILEY, *Soc.* **93**, 1724). Mit Salpeterschwefelsäure erhält man den Methyläther des 4.5.6-Trinitro-o-kresols (K., W.).

4-Nitro-2-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-o-kresol-kalium mit Äthyljodid und absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SPIEGEL, MUNBLIT, KAUFMANN, *B.* **39**, 3248). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 61°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdampf.

Äthylenglykol-bis-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_{16}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-o-kresol-kalium und Äthylenbromid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (SPIEGEL, KAUFMANN, *B.* **39**, 3250). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

4-Nitro-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-o-kresol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* **26**, 2351). — Nadeln. F: 74°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in den meisten organischen Solvenzien.

5-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd und Methyläthylketon in alkal. Lösung (HILL, *Am.* **24**, 4). Neben 6-Nitro-o-kresol bei der Einw. von Salpetersäure auf o-Kresol in Eisessig (unter Kühlung) (HIRSCH, *B.* **18**, 1512; vgl. A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* **14**, 568) oder in Benzol (SCHULTZ, *B.* **40**, 4319). Durch Kochen von 4-Nitroso-o-kresol (s. Syst. No. 671a) mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 95). Man diazotiert o-Toluidin mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitrit in saurer Lösung und zersetzt das Reaktionsprodukt mit siedender Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 299). Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung mit verd. Schwefelsäure auf 70° bis 90° (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2978). Beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol mit ziemlich konz. Natronlauge bis zur Lösung (N., W.). — Nadeln (aus Wasser) (N., W.); Nadeln und sechseckige Täfelchen (aus Petrolbenzin) (HIRSCH). Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 82—85°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 79—80° (HIRSCH; SPIEGEL, MUNBLIT, *B.* **39**, 3241), nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 94,6° bis 95° (N., W.), bei 96° (D.). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen (HIRSCH). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (N., W.), Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser und Benzin (HIRSCH). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *B.* **39**, 3177. — Liefert mit Formaldehyd + verd. Schwefelsäure 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzylalkohol-methylenäther

$$O_2N-C_6H_2(CH_3)\begin{matrix}-O-CH_2\\ -CH_2-O\end{matrix}$$

(Syst. No. 2672) (Bo., BE.).

5-Nitro-2-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von Äthyl-o-tolyl-äther mit Salpetersäure (D: 1,48) bei höchstens 10° (STAEDEL, *A.* **217**, 155). Beim Nitrieren von Äthyl-o-tolyl-äther in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,505) unter Kühlung (ST.). Man erhitzt mehrere Tage 30 g 4-Nitro-o-kresol-kalium, 25 g Äthyljodid und 25 g Alkohol auf 130° (SPIEGEL, MUNBLIT, KAUFMANN, *B.* **39**, 3247). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol) (SP., M., K.). F: 71° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und heißem Ligroin (ST.). — Wird von alkoh. Ammoniak selbst bei 180° nicht verändert (ST.). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) den Äthyläther des 4.6-Dinitro-o-kresols (ST.).

6-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 6-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (ULLMANN, *B.* **17**, 1961). — *Darst.* Man diazotiert eine Lösung von 15 g 6-Nitro-2-amino-1-methyl-benzol in 55 g konz. Schwefelsäure + 500 ccm Wasser mit 7,5 g in 15 ccm Wasser gelöstem Natriumnitrit unter Kühlung, verdünnt nach 2 Stdn. mit 1500 ccm Wasser und 150 g konz. Schwefelsäure und erwärmt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade; beim Erkalten krystallisiert 3-Nitro-o-kresol aus (NOELTING, *B.* **37**, 1020). — Weiße oder schwachgelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmeckt intensiv süß (U.). F: 142—143° (U.), 145° (N.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (U.).

6-Chlor-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Chlor-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von 6-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol in Eisessig mit einem Gemisch von 100%iger Salpetersäure und Eisessig bei 10°, neben 6-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol (NOELTING, *B.* **37**, 1020). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 64,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

3-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Chlor-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man nitriert 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit Natronsalpeter und Schwefelsäure (RASCHIG, D. R. P. 160304; *C.* **1905** I, 1448). — Hell-

gelbe Nadeln. F: 123°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol; schwer in Ligroin und in Wasser. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in überschüssigem Alkali.

6-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Chlor-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$. *B.* Neben 6-Chlor-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol durch Behandlung von 6-Chlor-2-oxy-1-methyl-benzol in Eisessig mit einem Gemisch von 100%iger Salpetersäure und Eisessig bei 10° (NOELTING, *B.* **37**, 1020). — Krystalle (aus Wasser). F: 135°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

1¹-Chlor-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 2¹-Chlor-4-nitro-o-kresol, 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid $C_7H_6O_3NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3161. — *B.* Entsteht, neben dem 5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol-methylenäther

$O_2N-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH_2\\ CH_2-O\end{matrix}>$

(Syst. No. 2672), aus p-Nitro-phenol, „Chlormethylalkohol" (dargestellt durch Sättigen der käuflichen Formaldehydlösung in der Kälte mit Salzsäure, s. Bd. I, S. 580) und Zinkchlorid (EINHORN, *A.* **343**, 245; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 132° (B.), 128° (E.; AU., *B.* **39**, 3173). In Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform leicht, in Ligroin und Äther schwer löslich (B.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AU., *B.* **39**, 3177. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol, mit Alkohol der entsprechende Äther (B. & Co., D.R.P. 136680; *C.* **1902** II, 1439). Mit Essigsäure und Natriumacetat erhält man 5-Nitro-2-oxy-benzyl-acetat (B. & Co., D. R. P. 148977; *C.* **1904** I, 699; AU., *B.* **39**, 3173). Mit einer wäßr. Natriumsulfitlösung entsteht das Natriumsalz der 5-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (B. & Co., D. R. P. 150313; *Frdl.* **7**, 96; *C.* **1904** I, 1115).

5-Brom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Brom-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom- oder aus 4.6-Dibrom-o-kresol in Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 277). Aus 4.6-Dibrom-o-kresol — bei längerer Einw. auch aus 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure — und Äthylnitrit in konz. alkoh. Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 376). Beim Versetzen der eiskalten Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-o-kresol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 322). Neben 4-Brom-o-kresol durch Einw. von überschüssiger salpetriger Säure auf 5-Brom-2-amino-1-methyl-benzol und Verkochen (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 321; vgl. WROBLEWSKI, *A.* **168**, 165). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (C., J.). Sublimiert in goldglänzenden Nadeln (C., J.). Flüchtig mit Wasserdampf (TH., E.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., H.). — $KC_7H_5O_3NBr$. Existiert in zwei Formen (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 791). Die rote, stabile Form entsteht bei Zusatz von n/2 alkoh. Kaliumäthylat-Lösung zur äther. Lösung des 4-Brom-6-nitro-o-kresols und läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Die gelbe, labile Form entsteht bei vorsichtigem Zusatz von nicht mehr als 1 Mol.-Gew. n/5 alkoh. Kaliumäthylat-Lösung zur äther. Lösung des 4-Brom-6-nitro-o-kresols und geht beim Waschen mit Äther in die rote Form über.

Kohlensäure-äthylester-[4-brom-6-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_5NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-6-nitro-o-kresol-Kalium und Chlorameisensäureäthylester (UPSON, *Am.* **32**, 33). — F: 61—62°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

6-Brom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Brom-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Brom-o-kresol in Eisessig mit Salpetersäure in Eisessig, neben 3-Brom-4-nitro-o-kresol (NOELTING, *B.* **37**, 1023). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 64°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

3-Brom-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Brom-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-o-kresol in Eisessig mit Salpetersäure in Eisessig bei 0° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 789). Aus 4-Nitro-o-kresol durch Bromierung in essigsaurer Lösung (AUWERS, *B.* **39**, 3174). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 118,5—119,5° (AU.), 120° (R.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AU., *B.* **39**, 3178. — $KC_7H_5O_3NBr$. Existenz zweier Formen: R.

6-Brom-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3-Brom-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 3-Brom-o-kresol in Eisessig mit Salpetersäure in Eisessig, neben 3-Brom-6-nitro-o-kresol (NOELTING, *B.* **37**, 1023). — F: 145,5°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

1¹-Brom-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 2¹-Brom-4-nitro-o-kresol, 5-Nitro-2-oxy-benzylbromid $C_7H_6O_3NBr = CH_2Br \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3161. — *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid oder 5-Nitro-2-oxy-benzylacetat in Eisessig beim Einleiten von Bromwasserstoff bei 70—80° (AU., *B.* **39**, 3173). — Blättchen

(aus Benzol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au., *B.* **39**, 3177.

4.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.5- oder 3.4-Dibrom-6-nitro-o-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4.5.6- oder 3.4.6-Tribrom-o-kresol in 10 Tln. Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit (Zincke, *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., Hedenström, *A.* **350**, 278). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 141° (Zers.) (Z., H.). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Benzin (Z., H.).

x.x-Dibrom-4-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, eso-Dibrom-5-nitro-o-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man gibt 2 Mol.-Gew. Brom zu 5-Nitro-o-kresol in Eisessig (Michel, Grandmougin, *B.* **26**, 2352). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 115°.

x.x-Dibrom-4-nitro-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[x.x-dibrom-5-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_4NBr_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von eso-Dibrom-5-nitro-o-kresol (Michel, Grandmougin, *B.* **26**, 2352). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3.1¹-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 6.2¹-Dibrom-4-nitro-o-kresol, 3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzylbromid $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **39**, 3163. — *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylbromid durch Bromierung in essigsaurer Lösung (Au., *B.* **39**, 3173). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, schwer in Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au., *B.* **39**, 3178.

3.5-Dibrom-1¹-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dibrom-2¹-nitro-o-kresol, [3.5-Dibrom-2-oxy-phenyl]-nitromethan $C_7H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Man schüttelt das Acetat des 4.6-Dibrom-2¹-jod-o-kresols in äther. Lösung 30 Stdn. mit Silbernitrit unter Lichtausschluß, verseift das entstandene Acetat durch Erwärmen mit methylalkoholischem Natriummethylat und fällt mit Salzsäure (Stephani, *B.* **34**, 4286). — Gelbliche Nadeln. F: 92—93°. Schwer löslich in Eisessig, Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunviolett. Kann mit Alkohol einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Alkalien spalten sofort salpetrige Säure ab.

3.5-Dibrom-1¹-nitro-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.6-dibrom-2-nitromethyl-phenyl]-ester, [3.5-Dibrom-2-acetoxy-phenyl]-nitromethan $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 132—133° (Stephani, *B.* **34**, 4286). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Eisessig, Chloroform, sowie heißem Benzol und Alkohol.

4.5.6-Tribrom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3.4.5-Tribrom-6-nitro-o-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol in 10 Tln. Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit (Zincke, *J. pr.* [2] **61**, 564; Z., Hedenström, *A.* **350**, 278). — Gelbe Säulen (aus Benzol + Benzin). F: 156° (Zers.) (Z., H.). Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Z., H.).

3.4.6-Tribrom-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-nitro-o-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus Tetrabrom-methylchinitrol (s. S. 363) mit alkoh. Natronlauge (Zincke, Klostermann, *B.* **40**, 683). — Weiße Nadeln. Schmilzt bei 177° unter Rötung und Gasentwicklung. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Benzin. Bildet rote Alkalisalze.

1¹-Jod-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 2¹-Jod-4-nitro-o-kresol, 5-Nitro-2-oxy-benzyljodid $C_7H_6O_3NI = CH_2I \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Analog wie bei 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid (S. 367) (Bayer & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902 II**, 81). — F: 169°.

3.5-Dinitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dinitro-o-kresol $C_7H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresol mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung (Rapp, *A.* **224**, 175; vgl. Frische, *A.* **224**, 138). Aus 4-Nitroso-o-kresol (s. Syst. No. 671 a) mit N_2O_4 in Äther (Oliveri-Tortorici, *G.* **26 I**, 307) oder mit Salpetersäure (D: 1,33) (Noelting, Kohn, *B.* **17**, 371). Man erwärmt o-Kresol mit der $1^1/_2$-fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure (66° Bé) auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser, fügt nach dem Filtrieren Salpetersäure (D: 1,36) in der $2-2^1/_2$-fachen Gewichtsmenge des angewandten Kresols hinzu und erwärmt allmählich zum Sieden (Noelting, de Salis, *B.* **14**, 987; *A. ch.* [6] **4**, 109). Aus 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) durch rauchende Salpetersäure (Claus, Jackson, *J. pr.* [2] **36**, 333). Aus 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (Nevile, Winther, *B.* **13**, 1946), oder durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure (Claus, Jackson, *J. pr.* [2] **38**, 332). Durch Diazotieren von o-Amino-toluol oder von 5-Nitro-2-amino-toluol und Eintragen der Diazoniumnitratlösung in kochende Salpetersäure (D: 1,33) (Noelting, de Salis, *B.* **14**, 987; *A. ch.* [6] **4**, 105, 114). Durch Diazotieren von 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Erhitzen der Diazoniumverbindung mit verd. Salpetersäure (Ne., W., *B.*

13, 1946). Beim Kochen von 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit konz. Salpetersäure (PFISTER, Privatmitteilung; vgl. *Am. Soc.* **43**, 375). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 85,8° (NE., W., *B.* **13**, 1946), 86° (NOE., DE S., *A. ch.* [6] **4**, 106), 86—87° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 200). Ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig (NE., W., *B.* **13**, 1946). Wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Äther und Aceton (NOE., DE S., *A. ch.* [6] **4**, 106). 100 Tle. einer bei 15° gesättigten alkoh. Lösung enthalten 10,82 Tle. 4.6-Dinitro-o-kresol (NOE., DE S., *A. ch.* [6] **4**, 106). — Liefert beim Erhitzen mit 27 %igem Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 175° bis 185° (BARR, *B.* **21**, 1543), oder mit Harnstoff im siedenden Nitrobenzolbade 3.5-Dinitro-2-amino-toluol (KYM, *J. pr.* [2] **75**, 327). Reagiert mit KCN in wäßr. Lösung unter Bildung von Kalium-o-kresolpurpurat (Kaliumsalz des 6-Nitro-3-oxy-2-hydroxylamino-4-methyl-benzonitrils; Syst. No. 1939); in alkoh. Lösung entsteht daneben das Kaliumsalz des 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzonitrils (BORSCHE, LOCATELLI, *B.* **35**, 571; BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 1850). — Färbt stark gelb (NE., W., *B.* **13**, 1946). Beim Kochen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein Baumwolle direkt schwarz färbender Farbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 129564; *C.* **1902** I, 740). Ein Gemisch der Kaliumsalze von 4.6-Dinitro-o-kresol und 2.6-Dinitro-p-kresol wurde zum Färben von Nahrungsmitteln gebraucht (Safransurrogat) (PICCARD, *B.* **8**, 686; vgl. WEYL, *B.* **20**, 2835; **21**, 512). Verwendung der wasserlöslichen Salze des 4.6-Dinitro-o-kresols zur Vertilgung der Nonnenraupe und zur Holzimprägnierung: BAYER & Co., D. R. P. 66180; 72097; 72991; *B.* **26** Ref., 257; **27** Ref., 213, 316.

$NH_4C_7H_5O_5N_2 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 204). — $KC_7H_5O_5N_2$. Orangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (NOELTING, DE SALIS, *A. ch.* [6] **4**, 108; C.). — $KC_7H_5O_5N_2 + 1 H_2O$ (?). Gelbe tafelartige Nadeln (PICCARD, *B.* **8**, 686). — Silbersalz. Orangegelb (P.). — $Ca(C_7H_5O_5N_2)_2 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $Ba(C_7H_5O_5N_2)_2$. Hellgelbe Warzen (NOE., DE S., *B.* **15**, 1861; *A. ch.* [6] **4**, 107). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (NOE., DE S., *B.* **15**, 1861); in Wasser viel löslicher als das Bariumsalz des 2.6-Dinitro-p-kresols (P.). — $Ba(C_7H_5O_5N_2)_2 + 2 H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° (C.). — $Ba(C_7H_5O_5N_2)_2 + 3 H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert das Wasser bei 110° (NOE., DE S., *B.* **15**, 1861; *A. ch.* [6] **4**, 107; vgl. STAEDEL, *A.* **217**, 159).

3.5-Dinitro-2-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln des in Alkohol suspendierten 4.6-Dinitro-o-kresol-Silbers mit Äthylbromid oder Äthyljodid (NOELTING, DE SALIS, *B.* **15**, 1860; *A. ch.* [6] **4**, 111). Man trägt allmählich 1 Tl. Äthyl-o-tolyläther in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,505) ein, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt, fällt sofort mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisiert ihn aus Alkohol um (STAEDEL, *A.* **217**, 154). Beim Behandeln des Äthyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äthers mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (ST., *A.* **217**, 157). — Hellgelbe bis orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 51° (ST.), 46° (N., DE SA.). Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2, Äther und in heißem Ligroin, schwer in Wasser (ST.). — Wird von alkoh. Ammoniak in der Kälte in 3.5-Dinitro-2-amino-toluol umgewandelt (ST.).

3.5-Dinitro-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dinitro-o-kresol mit Essigsäureanhydrid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 205). — F: 95°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Benzol.

3.4.5-Trinitro-2-oxy-1-methyl-benzol, 4.5.6-Trinitro-o-kresol $C_7H_5O_7N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 554. — *B.* Entsteht, wenn man eine eiskalte Lösung von 4-Nitro-2-amino-toluol in (2 Mol.) Salpetersäure diazotiert, dann in mäßig heiße Salpetersäure (D: 1,33) gießt und aufkocht (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 270). — *Darst.:* S., *J. pr.* [2] **67**, 554. — Orangegelbe Prismen (aus Aceton). F: 102° (N., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, sehr leicht in $CHCl_3$ (N., C.). — Liefert bei etwa 10 Minuten langem Kochen mit Natronlauge (D: 1,3) 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-toluol (S.).

Verbindung mit Naphthalin $C_7H_5O_7N_3 + C_{10}H_8$. Gelbliche Nädelchen (aus Aceton). Erweicht bei 102° und schmilzt bei 106° (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 271).

3.4.5-Trinitro-2-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4.5.6-trinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7O_7N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren des Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äthers mit Salpeterschwefelsäure bei 50—60° (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2241). Aus dem Silbersalz des 4.5.6-Trinitro-o-kresols und Methyljodid (K., W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in heißem verd. Alkohol und Essigsäure.

Schwefelanalogon des o-Kresols und seine Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen).

2-Sulfhydryl-1-methyl-benzol, Thio-o-kresol, o-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure 5-Brom-o-thiokresol dargestellt und letzteres 6 Wochen lang in kalter alkoh. Lösung mit Natriumamalgam behandelt (HÜBNER, POST, *A.* **169**, 30). Neben o.o-Ditolylsulfid aus diazotiertem o-Toluidin und Natriumsulfid (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). Durch Versetzen einer Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid mit einer Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium unter Kühlung, vorsichtiges Erwärmen auf ca. 70° und Verseifung des entstandenen Äthylxanthogensäure-o-tolylesters $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ mit alkoh. Kalilauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 188; BOURGEOIS, *R.* **18**, 447). Durch Einw. von Schwefel auf o-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6, 14). — Blätter. F: 15° (H., Po.). Kp_{50}: 106°; Kp_{100}: 124,7°; Kp_{760}: 194,3° (B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., Po.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., Po.). — Liefert bei der Oxydation mit Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd o.o-Ditolyldisulfid (T.). Gibt mit $AlCl_3$ in Ligroin o.o-Ditolylsulfid (DEUSS, *R.* **28**, 138). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Färbung auf (T.). — $Hg(SC_7H_7)_2$. Seideglänzende Nadeln (PUR.). — $Pb(SC_7H_7)_2$. Ziegelroter Niederschlag (H., Po.).

Methyl-o-tolyl-sulfon $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid in alkoh. Lösung bei 100° (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 524). — Goldgelbes Öl. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge oder durch Zn + HCl nicht angegriffen.

Äthyl-o-tolyl-sulfid $C_9H_{12}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Thio-o-kresol-natrium mit Äthyljodid in Alkohol (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). — Flüssig. Kp: 120°.

Äthyl-o-tolyl-sulfon $C_9H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Äthylbromid (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 524). — Goldgelbes Öl.

Propyl-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Propylbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 524). — Öl.

[β.γ-Dichlor-propyl]-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Allyl-o-tolyl-sulfon (TR., HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 205). — Goldgelbes Öl.

[β-Brom-propyl]-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{13}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Allyl-o-tolyl-sulfon mit Bromwasserstoff und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 531).

[β.γ-Dibrom-propyl]-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{12}O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-o-tolyl-sulfon und Brom in Eisessig (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 530). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch teilweise krystallinisch (TR., V.-TE.). — Wird durch Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck nicht verändert (TR., V.-TE.); bei längerem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° entsteht eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 75—76° (TR., HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 214).

Isopropyl-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Isopropylbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 525). — Gelbes Öl.

Butyl-o-tolyl-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Butylbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 525). — Gelbes Öl.

Isobutyl-o-tolyl-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Isobutylbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 525). — Gelbes Öl.

n-Amyl-o-tolyl-sulfon $C_{12}H_{18}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und n-Amylbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 525). — Hellbraunes Öl.

sek.-Hexyl-o-tolyl-sulfon $C_{13}H_{20}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und sek. Hexyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 526). — Braunes Öl.

Cetyl-o-tolyl-sulfon $C_{23}H_{40}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Cetyljodid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 526). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

Allyl-o-tolyl-sulfon $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von trocknem oder in Alkohol gelöstem o-toluolsulfinsaurem Natrium mit überschüssigem Allylbromid auf dem Wasserbade (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 529). — Braunes

Öl. — Mit HBr + Eisessig im geschlossenen Rohr bei 150° entsteht [β-Brom-propyl]·o-tolyl-sulfon.

Phenyl-o-tolyl-sulfid, 2-Methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von o-Brom-toluol auf das Bleisalz des Thiophenols bei 230° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2322). Durch Einw. von Thiophenol-natrium auf diazotiertes o-Toluidin (ZIEGLER, *B.* **23**, 2471; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 417). — Flüssig. Kp_{724}: 304,5° (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 14); Kp_{760}: 306,5 (korr.); Kp_{100}: 222,5° (korr.); Kp_{11}: 160,5° (korr.) (B.). D_4^0: 1,1131; D_4^{99}: 1,0893 (B.). — Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Thioxanthen $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{CH_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 2370) (G., SCH.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung entsteht Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (W., D.).

[4-Nitro-phenyl]-o-tolyl-sulfid, 4'-Nitro-2-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Thio-o-kresol-natrium und o-Brom-nitrobenzol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3598). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 86—87°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet.

Phenyl-o-tolyl-sulfon, 2-Methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf o-Toluolsulfonsäurechlorid in Benzol (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 734; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 418). — Platten (aus Alkohol). F: 80° (U., L.), 81° (korr.) (W., D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, Alkohol und Äther (U., L.). — Wird durch wäßr. Kaliumpermanganat zu Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) oxydiert (U., L.; W., D.).

o.o-Ditolylsulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-o-kresol und $AlCl_3$ in Ligroin (DEUSS, *R.* **28**, 138). Man läßt Natriumäthylat auf Thio-o-kresol einwirken und erwärmt das entstandene Thio-o-kresol-natrium mit o-Jod-toluol und Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3595). Neben Thio-o-kresol, aus diazotiertem o-Toluidin und Na_2S (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). Bei 12-stdg. Erhitzen eines innigen Gemenges aus 5 Tln. Quecksilber-di-o-tolyl mit 0,8 Tln. Schwefel im geschlossenen Rohr in einer CO_2-Atmosphäre auf 225—235° (ZEISER, *B.* **28**, 1674). — Tafeln (aus Alkohol). F: 64° (Z.). Kp_{15}: 174° (M.); Kp_{16}: 175° (Z.); Kp: 285° (P.). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (P.). — Mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung entsteht o.o-Ditolylsulfon (P.).

o.o-Ditolylsulfon, 2.2'-Dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus o.o-Ditolylsulfid in verd. Essigsäure durch Kaliumpermanganat (PURGOTTI, *G.* **20**, 31). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

Äthyl-di-o-tolyl-sulfoniumjodid, Äthyl-di-o-tolyl-sulfinjodid $C_{16}H_{19}IS = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2(C_2H_5)S \cdot I$. *B.* Durch Erwärmen von o.o-Ditolylsulfid mit Äthyljodid auf 60° (PURGOTTI, *G.* **20**, 31). — Sehr unbeständige Nadeln (aus Benzol).

[β-Oxy-äthyl]-o-tolyl-sulfon, β-o-Tolylsulfon-äthylalkohol $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben o-Toluolsulfinsäure beim Kochen von Äthylen-bis-o-tolylsulfon mit 33%iger Kalilauge (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 528). — Sirup. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Äther.

Äthylen-bis-o-tolylsulfon, α.β-Bis-o-tolylsulfon-äthan $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Äthylenbromid auf dem Wasserbade (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 527). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird von Zn + HCl nicht verändert. Beim Kochen mit 33%iger Kalilauge entstehen o-Toluolsulfinsäure und β-o-Tolylsulfon-äthylalkohol (s. o.).

Propylen-bis-o-tolylsulfon, α.β-Bis-o-tolylsulfon-propan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Propylenbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 528). — Öl.

Trimethylen-bis-o-tolylsulfon, α.γ-Bis-o-tolylsulfon-propan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Trimethylenbromid (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 529). — Öl.

[β.γ-Bis-isoamylthio-propyl]-o-tolyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylthio-γ-o-tolylsulfon-propan, γ-o-Tolylsulfon-dithiopropylenglykol-diisoamyläther $C_{20}H_{34}O_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem [β.γ-Dibrom-propyl]-o-tolyl-sulfon und Natrium-isoamylmercaptid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 463). — Dunkelbraunes Öl.

Allyl-tris-o-tolylsulfon, α.β.γ-Tris-o-tolylsulfon-propan $C_{24}H_{26}O_6S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Allyltribromid in Alkohol im geschlossenen Rohr (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 529). — Öl.

Thiocyansäure-o-tolylester, o-Rhodan-toluol, o-Tolylrhodanid $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Kaliumcuprorhodanid (THURNAUER, *B.* **23**, 771). — Gelbrotes Öl. $Kp_{765,5}$: 243—246°.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-o-tolylester, Äthylxanthogensäure-o-tolylester $C_{10}H_{12}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 188; BOURGEOIS, *R.* **18**, 448). — Rötlichgelbes Öl.

Carboxymethyl-o-tolyl-sulfid, o-Tolylthio-essigsäure, S-o-Tolyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf Thio-o-kresol in verd. Natronlauge (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 692; FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 267). Durch Einw. von Chloressigsäure auf o-Tolylthiocyanat (R.). Man setzt o-Toluoldiazoniumchlorid mit Thioglykolsäure in Gegenwart von Natriumacetat um, führt die o-Toluoldiazothioglykolsäure in das Natriumsalz über und verkocht dieses mit Wasser (F., CH.). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 106° (R.), 108—109°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., CH.). — $Ba(C_9H_9O_2S)_2$ (R.).

Carboxymethyl-o-tolyl-sulfon, o-Tolylsulfon-essigsäure $C_9H_{10}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus S-o-Tolyl-thioglykolsäure und $KMnO_4$ in neutraler Lösung (F., CH., *M.* **28**, 268). — Krystalle (aus Benzol). F: 107°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $AgC_9H_9O_4S$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

o-Tolylsulfon-essigsäure-amid $C_9H_{11}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloracetamid in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

o-Tolylsulfon-essigsäure-nitril $C_9H_9O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloracetonitril in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 226; T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 241). — Nadeln.

o-Tolylsulfon-acetamidoxim, o-Tolylsulfon-äthenylamidoxim $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus o-Tolylsulfon-essigsäure-nitril in alkoh. Lösung durch Hydroxylamin (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 241). — Weißes Pulver (aus Alkohol + Wasser). F: ca. 104°.

o.o-Ditolyldisulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-o-kresol durch Bromwasser oder H_2O_2 (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 47). Beim Erhitzen von o.o-Ditolyldisulfoxyd (s. u.) mit Kalilauge (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 520). — Blättchen (aus Alkohol). F: 38° (TR., V.-TE.), 38—39° (TA.).

o.o-Ditolyldisulfoxyd, 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Bei 3-stdg. Kochen von o-Toluolsulfinsäure mit Wasser (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 518). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-o-tolyl-disulfoxyd („o-Tolylthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_5S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-toluolthiosulfonsaurem Natrium (Syst. No. 1521) und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 382). — Gelbes bis braunes, dickes Öl. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung das 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-phenylhydrazon-(4) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \\ CO-C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, mit Phenylhydrazin in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$.

o.o-Ditolyltrisulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{14}H_{14}S_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2S_3$. *B.* Aus o-Tolylmercaptan in CS_2 durch SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 135). — Gelbes Öl, schwerer als Wasser.

o.o-Ditolyltetrasulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenyltetrasulfid $C_{14}H_{14}S_4 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2S_4$. *B.* Entsteht neben o.o-Ditolylpentasulfid bei 40-stdg. Einleiten von H_2S in die Lösung von o-Toluolsulfinsäure in Methylalkohol (TROEGER, VOIGTLÄNDER-TETZNER, *J. pr.* [2] **54**, 522). Aus o-Tolylmercaptan und Chlorschwefel (TR., V.-TE.). — Öl.

o.o-Ditolylpentasulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenylpentasulfid $C_{14}H_{14}S_5 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2S_5$. *B.* Neben o.o-Ditolyltetrasulfid bei 40-stdg. Einleiten von H_2S in die Lösung von o-Toluolsulfinsäure in Methylalkohol (TR., V.-TE., *J. pr.* [2] **54**, 522). — Öl.

Carboxymethyl-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd, [4-Chlor-2-methyl-phenylsulfoxyd]-essigsäure $C_9H_9O_3ClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus S-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure in Natronlauge durch Alkalihypochlorit (KALLE & Co.,

D. R. P. 208343; *C.* **1909** I, 1289). — Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. — Gibt mit Chlorsulfonsäure einen aus der Küpe rotviolett färbenden Farbstoff.

Phenyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-sulfon, 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid in Benzol (NORRIS, *Am.* **24**, 475), oder in einem Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 736) in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (N.), 159° (korr.) (U., L.).

{Phenyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-sulfon}-sulfonsäure-(x), {5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon}-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_7NS_2 = C_{12}H_7O_2S(CH_3)(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon durch rauchende Schwefelsäure (NORRIS, *Am.* **24**, 478). — $Ba(C_{13}H_{10}O_7NS_2)_2 + 6H_2O$.

Bis-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_{14}H_{10}O_8N_4S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-brom-toluol durch Na_2S (BLANKSMA, *R.* **20**, 429). — Gelbe Krystalle. F: 210°. — Wird durch warme Salpetersäure nicht verändert.

o.o-Ditolylselenid, 2.2'-Dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Man erhitzt ein inniges Gemenge aus 12 Tln. Quecksilber-di-o-tolyl mit 5,2 Tln. Selen 12 Stdn. im geschlossenen Rohr in einer CO_2-Atmosphäre auf 220° und dann kurze Zeit auf 235° bis 240° (ZEISER, *B.* **28**, 1671). — Tafeln. F: 61—72°. Kp_{16}: 186°.

o.o-Ditolylselenoxyd, 2.2'-Dimethyl-diphenylselenoxyd $C_{14}H_{14}OSe = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SeO$ und Salze vom Typus $(CH_3\cdot C_6H_4)_2SeAc_2$. *B.* o.o-Ditolylselenid-dichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ entsteht durch Eintragen von o.o-Ditolylselenid in Salpetersäure (D: 1,4) und Versetzen der Lösung mit konz. Salzsäure (ZEISER, *B.* **28**, 1672). o.o-Ditolylselenid-dibromid bildet sich beim Eintragen der berechneten Menge Brom in die konz. äther. Lösung von o.o-Ditolylselenid unter Kühlung (Z.). Das freie o.o-Ditolylselenoxyd erhält man aus dem o.o-Ditolylselenid-dichlorid mit verd. Natronlauge (Z.). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 116°. Ziemlich leicht löslich, besonders in warmem Wasser. — o.o-Ditolylselenid-dichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2SeCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. F: 152—153° (Zers.). — o.o-Ditolylselenid-dibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2SeBr_2$. Tiefbraunrote glänzende Nädelchen. Zersetzt sich bei 84°. Sehr zersetzlich.

o.o-Ditolyltellurid, 2.2'-Dimethyl-diphenyltellurid $C_{14}H_{14}Te = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Te$. *B.* Man erhitzt 12 Stdn. 8 Tle. Quecksilber-di-o-tolyl mit 5,6 Tln. Tellur auf 230° im geschlossenen Rohr in einer CO_2-Atmosphäre (ZEISER, *B.* **28**, 1670). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 37—38°. Kp_{16}: 202,5°.

o.o-Ditolyltellurid-dibromid, 2.2'-Dimethyl-diphenyltellurid-dibromid $C_{14}H_{14}Br_2Te = (CH_3\cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge Brom in die äther. Lösung von o.o-Ditolyltellurid unter Kühlung (ZEISER, *B.* **28**, 1670). — Hellgelbe Prismen. F: 182°.

2. ***3-Oxy-1-methyl-benzol, m-Oxy-toluol, m-Methyl-phenol, m-Kresol*** $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „m-Kresol" abgeleiteten Namen:

3^1 CH_3—(Ring 1–6)—OH

V. Im Herabol-Myrrhenöl (v. FRIEDRICHS, *Ar.* **245**, 435).

B. m-Kresol entsteht neben den isomeren Kresolen bei der Destillation der Steinkohle, findet sich daher im Steinkohlenteer (vgl. BIEDERMANN, PIKE, *B.* **8**, 324; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 442, 446; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 783; SCHULZE, *B.* **20**, 410); s. auch S. 347. Neben den isomeren Kresolen bei der Destillation des Buchenholzes und Eichenholzes, daher im Holzteerkreosot enthalten (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 701); s. auch S. 347—348. Neben p-Kresol bei der Destillation der Braunkohle, findet sich daher im Braunkohlenteerkreosot (v. BOYEN, *Z. Ang.* **5**, 675). Neben o-Kresol bei der Destillation des Schieferöls, ist daher ein Bestandteil des Grünnaphthakreosots (GRAY, *C.* **1902** II, 608). — Beim Einleiten von Luft in mit $AlCl_3$ versetztes kochendes Toluol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 436). Beim Kochen von 1.2-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) mit Eisessig (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 98). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit wäßr. Eisenchlorid (RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2927). Aus m-Toluidin durch Diazotieren usw. (STAEDEL, *B.* **18**, 3443). Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 41), von 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure (J., *B.* **18**, 1963) oder von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (J., *B.* **11**, 572) mit konz. Salzsäure oder von 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Kalk (J., *B.* **14**, 2358). Beim Destillieren des Bariumsalzes der 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) mit Baryt oder Kalk (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 886). Thymol zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 in Propylen und Phosphor-

säureester des m-Kresols, welche beim Schmelzen mit Kali m-Kresol liefern (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 621; SOUTHWORTH, *A.* **168**, 268; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769). Auch beim Destillieren des Aluminiumsalzes des Thymols entsteht neben anderen Produkten m-Kresol (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 11). m-Kresol bildet sich durch Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) oder Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.8) bzw. der von ihnen durch Ersatz der Sulfonsäurereste durch Hydroxyl- oder Amino-gruppen sich ableitenden Oxy- oder Amino-naphthalin-sulfonsäuren oder -disulfonsäuren oder von 1.3.6-Trioxy-naphthalin mit Ätzalkalien (KALLE & Co., D. R. P. 81484, 112176; *Frdl.* **4**, 93; *C.* **1900** II, 700).

Darst. des m-Kresols aus Steinkohlenteer s. S. 348. — Darst. aus Thymol: Man erwärmt ca. 10 Stdn. lang 100 g Thymol mit 35 g P_2O_5, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, erhitzt die sirupdicke Masse mit 150 g KOH (und 1—2 ccm H_2O) vorsichtig unter Umrühren, bis Wasserdämpfe auftreten, welche den Beginn der Reaktion anzeigen, rührt während der ca. 2 Minuten dauernden Reaktion ununterbrochen um, löst die Schmelze in 400—500 ccm Wasser, entfernt unzersetzten Phosphorsäureester durch Ausschütteln mit Äther, fällt aus der alkal. Lösung das m-Kresol durch Salzsäure aus und nimmt es in Äther auf (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769; STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 209). — Darst. aus Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6): Man erwärmt 60 kg Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) mit 120 kg Natriumhydroxyd in 90 Liter Wasser unter Druck 5 Stdn. auf 280°, scheidet aus der Schmelze durch Salzsäure m-Kresol neben geringen Mengen 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure ab, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Wasserdampf (KALLE & Co., D. R. P. 81484; *Frdl.* **4**, 93).

m-Kresol ist flüssig. Erstarrt im Kältegemisch auf Zusatz von festem Phenol und schmilzt dann bei +3° bis 4° (STAEDEL, *B.* **18**, 3443). Kp_{760}: 202,8° (korr.) (PINETTE, *A.* **243**, 40; vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138); Kp_{760}: 202° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1183); Kp: 201,0° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10); $Kp_{731,8}$: 199,9° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 616. D_0^0: 1,0498 (PI.); D^0: 1,0425 (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868); $D_4^{13,6}$: 1,0350 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177); D_{15}^{15}: 1,039; D_{25}^{25}: 1,0333 (PE., *Soc.* **69**, 1183); D^{19}: 1,0330 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 245); D_4^{20}: 1,0341 (RICH., MATH.); $D^{21,1}$: 1,0329 (GUYE, MALLET, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **13**, 281; *C.* **1902** I, 1314). Dichte bei höheren Temperaturen: BOLLE, GUYE. Ausdehnung: PI. — m-Kresol ist zu 0,53 Volumprozenten in Wasser löslich (GRUBER, *C.* **1893** II, 874). Eine Lösung von m-Kresol in wäßr. Kalilauge vermag in Wasser unlösliche Stoffe wie Heptan, sek. n-Octylalkohol, Toluol in Lösung zu bringen (SCHEUBLE, *A.* **351**, 476). Schmelzkurve von Mischungen aus m-Kresol und Anilin: KREMANN, *M.* **27**, 96; Dichten von Mischungen aus m-Kresol und Anilin: KR., EHRLICH, *M.* **28**, 867. Oberflächenspannung von Mischungen aus m-Kresol und Anilin: KR., EH., *M.* **28**, 870. Viscosität von Mischungen aus m-Kresol und Anilin: KR., EH., *M.* **28**, 880; TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 235, aus m-Kresol und o-Toluidin: Ts. — $n_\alpha^{13,6}$: 1,53651; $n_\beta^{13,6}$: 1,55463 (EIJK.); n_D^{19}: 1,5364 (GLAD., *Soc.* **45**, 245). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1352. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilberlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. — Kompressibilität: RICH., MATH. Oberflächenspannung: GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1481; FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 89; BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; KR., EH., *M.* **28**, 870; HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441; RICH., MATH. Viscosität: KREMANN, EHRLICH, *M.* **28**, 880; GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314. — Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 881,0 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 313). Spezifische Wärme: LUG. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314; *C. r.* **134**, 168. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1239. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1002; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrolytische Dissoziationskonstante: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 293. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem HBr: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665.

m-Kresol liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd m-Oxy-benzoesäure (BARTH, *A.* **154**, 361). Die Überführung in m-Oxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Ätzalkalien erfolgt glatter in Gegenwart von Bleisuperoxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797), Kupferoxyd, Mangansuperoxyd oder Eisenoxyd (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471). Auch beim Erhitzen der m-Kresoxyessigsäure mit Natron auf höhere Temperatur erhält man m-Oxy-benzoesäure (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151). Durch Oxydation von m-Kresol mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und Spaltung des gebildeten Schwefelsäureesters mit Säuren entsteht Toluhydrochinon (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 127). m-Kresol liefert bei der Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel bei 200—220° ein Gemisch von 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 375; SA., MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 553). Bei Einw. der berechneten Menge Chlor auf eine Lösung von m-Kresol in Eisessig unter Kühlung (KALLE & Co., D. R. P. 90847; *Frdl.* **4**, 94) oder

von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf m-Kresol (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 213) entsteht 4-Chlor-m-kresol; läßt man Chlor auf siedendes m-Kresol einwirken, so erhält man ein eso-Dichlor-m-kresol (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 930). Bei der Einw. von Chlor auf m-Kresol in Chloroformlösung in Gegenwart von Eisen wird eso-Trichlor-tolu-p-chinon gebildet (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 59). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht eso-Dichlor-tolu-p-chinon (SOUTHWORTH, *A.* **168**, 269). Mit 3 Mol.-Gew. Brom in Wasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 276) oder in Chloroform in Gegenwart von Eisen (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 59) liefert m-Kresol 2.4.6-Tribrom-m-kresol; mit überschüssigem Brom, das Aluminium gelöst enthält, entsteht 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283; AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3042), das beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100—130° 2.4.5.6.3¹-Pentabrom-m-kresol liefert (AU., BROICHER, *B.* **32**, 3481; AU., SCHRÖTER, *A.* **344**, 153). Mit überschüssigem Bromwasser gibt m-Kresol ein Tetrabrom-methylcyclohexadienon (Syst. No. 620) (WE.). Trägt man 8 g Jod in eine Lösung von 5 g m-Kresol in 6 ccm konz. wäßr. Ammoniak und 2 ccm Alkohol ein, so bilden sich eso-Jod-m-kresol und eso-Dijod-m-kresol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 297). Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Jod auf 1 Mol.-Gew. m-Kresol in mindestens 3 Mol.-Gew. Natronlauge erhält man eso-Trijod-m-kresol (KALLE & Co., D. R. P. 106504; *C.* **1900 I**, 741). Bei der Einw. von Nitrosylsulfat (BERTONI, *G.* **12**, 303) oder von Kaliumnitrit und Schwefelsäure (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766) auf die wäßr. Lösung des m-Kresols entsteht Tolu-p-chinon-oxim-(1) $(CH_3)^2C_6H_3(:N\cdot OH)^1(:O)^4$ (vgl. VIDAL, *C.* **1905 I**, 1316; *Ch. Z.* **29**, 487). Mit rauchender Salpetersäure in essigsaurer Lösung liefert m-Kresol ein Gemisch von 4-Nitro-, 6-Nitro- (STAEDEL, *A.* **217**, 51; ST., KOLBE, *A.* **259**, 210) und 2-Nitro-m-kresol (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3098). Beim Erwärmen von m-Kresol mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure entsteht m-Kresol-sulfonsäure-(4) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 622; CLAUS, KRAUSS, *B.* **20**, 3089); mit der 4—6-fachen Menge konz. Schwefelsäure erhält man m-Kresol-disulfonsäure-(2.4 oder 4.6) (CL., KR.). Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. m-Kresol auf 1 Mol.-Gew. PCl_3 bildet sich Tri-m-tolyl-phosphit (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). Mit PCl_5 (3 Mol.-Gew. m-Kresol auf 1 Mol.-Gew. PCl_5) entsteht beim Erhitzen bis 140° Phosphorsäure-tri-m-tolylester-dichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PCl_2$, bei 210° m-Chlor-toluol (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 156). m-Kresol liefert beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Chlorammonium auf 330—340° m-Toluidin und m.m-Ditolylamin (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 548). m-Kresol gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel und Alkalien auf höhere Temperaturen einen braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 102897; *C.* **1899 II**, 352). — Erhitzt man m-Kresol mit Natronlauge oder Kalilauge unter allmählichem Zusatz von Chloroform, so entsteht ein Gemisch von 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd und 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 773; CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 129; FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 872; vgl. AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4215). Durch mehrtägiges Erhitzen mit CCl_4 und Natronlauge in geschlossenem Rohr auf 100° erhält man 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure und geringere Mengen 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (SCHALL, *B.* **12**, 819). m-Kresol kondensiert sich mit Formaldehyd in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zu 4-Oxy-2-methyl-benzylalkohol; daneben entstehen geringe Mengen eines Isomeren, welches mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung gibt (MANASSE, *B.* **27**, 2411; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). Durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes entsteht 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900 I**, 523). m-Kresol liefert in alkoh. Lösung mit Formaldehyd und Piperidin 4-Piperidinomethyl-m-kresol (Syst. No. 3038) (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 285). Durch Leiten von Chlorwasserstoff in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von m-Kresol mit wasserfreier Blausäure und Benzol, das vorher in einer Kältemischung mit $AlCl_3$ versetzt wurde, und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). m-Kresol wird durch Acetylchlorid (EIJKMANN, *C.* **1904** I, 1597) oder Essigsäureanhydrid (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 62) in m-Tolylacetat übergeführt. Geschwindigkeit der Esterifikation von m-Kresol mit Essigsäureanhydrid: PANOW, *Ж.* **35**, 95; *C.* **1903** I, 1129. Beim Behandeln von m-Kresol mit Natrium und Kohlendioxyd entsteht 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 623). m-Kresol bildet mit Harnstoff eine äquimolekulare Additionsverbindung (KREMANN, *M.* **28**, 1131). m-Kresol liefert in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Äpfelsäure 7-Methyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2464), mit Acetessigester 4.7-Dimethyl-cumarin und mit α-Methyl-acetessigester 3.4.7-Trimethyl-cumarin (FRIES, KL., *B.* **39**, 871). m-Kresol gibt mit Anilin eine äquimolekulare Additionsverbindung (KREMANN, *M.* **27**, 96; vgl. auch KR., EHRLICH, *M.* **28**, 837, 839; TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 239). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. m-Kresol in alkal. Lösung entsteht 4-Benzolazo-m-kresol und daneben 4.6-Bis-benzolazo-m-kresol; letzteres entsteht als Hauptprodukt bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. m-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 366).

m-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zu 50—53% verbrannt; der unverbrannte Teil geht größtenteils an Schwefelsäure, in kleiner Menge an Glykuronsäure gebunden in den Harn über (JONESCU, *Bio. Z.* **1**, 399; *C.* **1909** II, 1510; vgl. PREUSSE, *H.* **5**, 60). Zur Giftwirkung des m-Kresols vgl.: GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 147; GIBBS, REICHERT, *Am.* **19**, 445; K. TOLLENS, *A. Pth.* **52**, 220; WANDEL, *A. Pth.* **59**, 165; vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 563. Giftwirkung gegen Pflanzen: TRUE, HENKEL, *Bot. Zentralblatt* **79**, 362 [1898]. Zur desinfizierenden Wirkung vgl.: FRÄNKEL, *C.* **1899** II, 459; SCHÜTZ, *C.* **1906** II, 125; SEYBOLD, *C.* **1899** I, 440; C. FISCHER, KOSKE, *C.* **1903** I, 984; SEEL, *Z. ang.* **19**, 271; RAPP, *C.* **1907** II, 717; **1909** II, 2206; MC BRYDE, *C.* **1907** II, 1435; BLYTH, GOODBAN, *C.* **1909** I, 661; SCHNEIDER, *C.* **1908** I, 662. Zur Verwendung als Desinfektionsmittel im Gemisch mit den isomeren Kresolen s. auch S. **349**.

Die wäßr. Lösung des m-Kresols wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (BARTH, *A.* **154**, 361; JACOBSEN, *B.* **11**, 572; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770). Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Über Farbenreaktionen zur Unterscheidung des m-Kresols von Phenol und von o- und p-Kresol vgl. auch ARNOLD, WERNER, *C.* **1905** II, 1833. — Mikrochemischer Nachweis des m-Kresols: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg-Leipzig 1895], S. 16.

Trennung des m-Kresols von Phenol und den isomeren Kresolen s. S. 348—349.

Quantitative Bestimmung des m-Kresols in Kresolgemischen: Man mischt in einem kleinen Erlenmeyerkolben 10 g des Kresolgemisches mit 15 ccm Schwefelsäure (66° Bé), läßt 1 Stde. in einem mit Dampf geheizten Trockenschrank stehen, gießt in einen weithalsigen Literkolben und kühlt mit Wasser ab, worauf sich die gebildeten Sulfonsäuren als Sirup abscheiden; man spült den Erlenmeyerkolben mit 90 ccm Salpetersäure (von 40° Bé) nach, gibt diese auf einmal in den Literkolben und schüttelt bis alle Sulfonsäuren gelöst sind; es erfolgt bald eine heftige Reaktion und nach ca. 5 Minuten scheidet sich Trinitro-m-kresol ölig aus; man läßt noch 5 Minuten stehen, gießt in eine Schale, welche 40 ccm Wasser enthält, spült den Kolben mit 40 ccm Wasser nach, filtriert nach ca. 2 Stdn. das erstarrte Trinitro-m-kresol ab, wäscht mit 100 ccm Wasser, trocknet bei 95—100° und wägt (RASCHIG, *Z. Ang.* **13**, 760). Zur Bestimmung des m-Kresols nach der Methode von RASCHIG vgl.: DITZ, *Z. Ang.* **13**, 1051; WESENBERG, *C.* **1905** I, 1339; EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 418; EGER, *C.* **1909** I, 405; HERZOG, *C.* **1909** I, 546, 1214; RASCHIG, *C.* **1909** I, 973. Über eine Abänderung der RASCHIGschen Methode vgl. RUSSIG, FORTMANN, *Z. Ang.* **14**, 157. Zur quantitativen Bestimmung des m-Kresols mit Brom vgl.: KEPPLER, *Fr.* **33**, 473; DITZ, CEDIVODA, *Z. Ang.* **12**, 874, 897; VAUBEL, *Z. Ang.* **12**, 1031; DITZ, *Z. Ang.* **12**, 1155; **13**, 1050; **14**, 160; RUSSIG, FORTMANN, *Z. Ang.* **14**, 158.

Saures Kaliumsalz des m-Kresols $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OK + 3\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. F: 88° (GENTSCH, D. R. P. 156761; *C.* **1905** I, 313.

Funktionelle Derivate des m-Kresols.

3-Methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-m-tolyl-äther, Methyl-m-kresyl-äther $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **9**, 887; STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 24; PINETTE, *A.* **243**, 32, 40). Durch Schütteln einer Lösung von m-Kresol in Natronlauge mit Dimethylsulfat (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1804). — Kp: 177,2° (korr.) (PE.; vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138); Kp_{760}: 176,5—177° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1187). D_0^0: 0,9891 (PI.); D_4^4: 0,9852; D_{15}^{15}: 0,9766; D_{25}^{25}: 0,9697 (PE., *Soc.* **69**, 1187). Ausdehnung: PI. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **97**, 1352. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilberlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1057,252 Cal. (ST., RO., HE.). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1240. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **97**, 1003. — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung m-Methoxy-benzoesäure (O., PF.; UL., UZ.). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) den Methylester des 2.4.6-Trinitro-m-kresols (BLANKSMA, *R.* **21**, 331). Mit SO_2 und $AlCl_3$ entstehen Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd und Tris-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-sulfoniumchlorid (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 756).

3-Äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-m-tolyl-äther, Äthyl-m-kresyl-äther $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Kresol mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 887; PINETTE, *A.* **243**, 32, 41). — Kp: 192°; D_0^0: 0,9650 (PI.). Ausdehnung: PI.

Propyl-m-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit Propyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 41). — Kp: 210,6°. D_0^0: 0,9484. Ausdehnung: P.

Butyl-m-tolyl-äther $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit Butyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 42). — Kp: 229,2°. D_4^0: 0,9407. Ausdehnung: P.

m-Tolyläther des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Amyl-m-tolyl-äther** $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresolnatrium mit akt. Amyljodid auf 150° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 139). — Kp: 230° bis 240°. D^{22}: 0,9422. n_D^{22}: 1,5049. $[\alpha]_D^{22}$: +3,93°.

n-Heptyl-m-tolyl-äther $C_{14}H_{22}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit n-Heptyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 42). — Kp: 238,2°. D_0^0: 0,9202. Ausdehnung: P.

n-Octyl-m-tolyl-äther $C_{15}H_{24}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit n-Octyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 43). — Kp: 298,9°. D_0^0: 0,9194. Ausdehnung: P.

Phenyl-m-tolyl-äther, 2-Methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit Brombenzol und Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupfer auf 200° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 87). — Öl. Kp_{738}: 274,5° (korr.).

[2-Nitro-phenyl]-m-tolyl-äther, 2'-Nitro-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-Kresolkalium und o-Brom-nitrobenzol beim Erhitzen (COOK, *Am. Soc.* **23**, 810). — Rote ölige Flüssigkeit von öligem Geschmack und fruchtartigem Geruch. Kp_{30}: 223°. Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck. D^{27}: 1,208. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2'-Nitro-3-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Aus 2'-Nitro-3-methyl-diphenyläther durch Lösen in konz. Schwefelsäure (COOK, *Am. Soc.* **23**, 811). — Gelblichbraune Nadeln (aus Wasser), von schwach bitterem Geschmack. Löslich in Alkohol, Äther und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung ist gelb und färbt die Haut gelb. — $Ba(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 2H_2O$. Hellbraune schneeflockenähnliche Krystalle (aus Wasser). 1000 Tle. Wasser lösen bei 82° 11 Tle., bei 35° 6,1 Tle.

[4-Nitro-phenyl]-m-tolyl-äther, 4'-Nitro-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Brom-nitrobenzol und m-Kresolkalium bei 130° (COOK, FRARY, *Am.* **28**, 486). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 60—61°. Kp_{30}: 230—233°. — Wird durch Oxydation mit Chromsäure völlig zerstört.

4'.x-Dinitro-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* Aus 4'-Nitro-3-methyl-diphenyläther und konz. Salpetersäure beim Erhitzen auf 90° (COOK, FRARY, *Am.* **28**, 489). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°.

4'-Nitro-3-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Aus 4'-Nitro-3-methyl-diphenyläther und heißer konz. Schwefelsäure (COOK, FRARY, *Am.* **28**, 487). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 135°. — $Cu(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 4H_2O$. Hellgrüne Krystalle (aus Wasser). Verliert beim Erhitzen auf 100° unter Gewichtsverlust die Farbe, gewinnt sie aber an der Luft wieder. Gibt bei 160° $4H_2O$ ab, wird dabei grau und dann an der Luft nicht wieder grün. — Strontiumsalz. Weißes Pulver. Leichter löslich als das Bariumsalz. — Bariumsalz. Weißes Pulver. 1000 Tle. Wasser lösen bei 80° 276,5 Tle., bei 24° nur 38 Tle.

m.m-Ditolyläther, m.m-Dikresyläther, 3.3'-Dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Beim raschen Destillieren von m-Kresolaluminium, das man beim Kochen von m-Kresol mit Aluminium erhält, neben m-Kresol und anderen Produkten (COOK, *Am.* **36**, 543). Neben Propylen, m-Kresol und 3.6-Dimethyl-xanthen (Syst. No. 2370)[1]) bei der trocknen Destillation von Thymolaluminium (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 11). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch (G., T.). Kp: 284—288° (G., T.); Kp_{760}: 290,5—291,5° (korr.) (C.). D^{31}: 1,0323 (C.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in konz. wäßr. Kresolnatrium-Lösung, unlöslich in Wasser (C.).

Äthylenglykol-di-m-tolyläther, α.β-Di-m-kresoxy-äthan $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Blätter (aus Alkohol oder Äther). F: 91° (GATTERMANN, *A.* **357**, 378).

Glycerin-mono-m-tolyläther, Dioxy-m-kresoxy-propan $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus m-Kresol, Glycerin und Natriumacetat im Leuchtgasstrom bei

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von MÖHLAU (*B.* **49**, 169) und von RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 38), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

200—210° (Živković, *M.* **29**, 954). — Nadeln. F: 65°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach roter Farbe.

Glycerin-α.α'-di-m-tolyläther, β-Oxy-α.γ-di-m-kresoxy-propan $C_{17}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresolnatrium und Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) in Alkohol (Boyd, *Soc.* **83**, 1139; Boyd, Marle, *Soc.* **95**, 1807). — Fast farbloses Öl. Kp_{13}: 232°.

Glycerin-α.α'-di-m-tolyläther-β-phosphit, Phosphorigsäure-mono-[β.β'-di-(m-kresoxy)-isopropyl]-ester $C_{17}H_{21}O_5P$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot PO_2H_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Glycerin-α.α'-di-m-tolyläther mit überschüssigem PCl_3 und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (Boyd, *Soc.* **83**, 1140). — Nadeln (aus CS_2 + Petroläther). F: 85—87°. Sehr leicht löslich in Essigester.

Formaldehyd-methyl-m-tolyl-acetal, Methylenglykol-methyl-m-tolyl-äther, Methoxymethyl-m-tolyl-äther $C_9H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresolnatrium und Chlordimethyläther in alkoh. Lösung (Hoering, Baum, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 205—207°.

Formaldehyd-äthyl-m-tolyl-acetal, Methylenglykol-äthyl-m-tolyl-äther, Äthoxymethyl-m-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Kresolkalium und Chlormethyl-äthyl-äther in alkoh. Lösung (Hoering, Baum, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 218°.

Formaldehyd-di-m-tolylacetal, Methylenglykol-di-m-tolyläther, Methylen-di-m-tolyl-äther $C_{15}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und m-Kresolnatrium (Arnhold, *A.* **240**, 202). — F: 45°. Siedet oberhalb 360° unzersetzt. D^{50}: 1,052.

Glykolaldehyd-m-tolyläther-hydrat, m-Kresoxyacetaldehyd-hydrat $C_9H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von m-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (Hesse, *B.* **30**, 1441; Stoermer, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. F: 56° (H.), 57° (St.). Riecht durchdringend (St.).

Glykolaldehyd-m-tolyläther-diäthylacetal, m-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von m-Kresol, Chloracetal und Natriumäthylat in geschlossenem Rohr auf 180° (Hesse, *B.* **30**, 1441; Stoermer, *B.* **30**, 1705; *A.* **312**, 277). — Flüssig. Riecht schwach aromatisch (St.). Kp: 262—263° (H.), 267—268°; D^{14}: 0,9728 (St.). — Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in Eisessiglösung oder mit wasserfreier Oxalsäure 6-Methyl-cumaron (O = 1) (Syst. No. 2367), vielleicht gemischt mit 4-Methyl-cumaron (St.).

Glykolaldehyd-m-tolyläther-oxim, m-Kresoxyacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Stehenlassen von m-Kresoxyacetaldehyd-hydrat mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Hesse, *B.* **30**, 1441). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82° (H.), 87° (Stoermer, *B.* **30**, 1705).

Glykolaldehyd-m-tolyläther-thiosemicarbazon, m-Kresoxyacetaldehyd-thiosemicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von m-Kresoxyacetaldehyd-hydrat mit essigsaurem Thiosemicarbazid (Stoermer, *A.* **312**, 277). — F: 107°.

[α-Oxy-propionaldehyd]-m-tolyläther, α-m-Kresoxy-propionaldehyd $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. Kp_{18}: 119—120° (Stoermer, *A.* **312**, 286; vgl. Kissel, Dissertation [Rostock 1901], S. 29).

[α-Oxy-propionaldehyd]-m-tolyläther-diäthylacetal, α-m-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. Kp: 271° (St., *A.* **312**, 286; vgl. Kissel).

[α-Oxy-propionaldehyd-m-tolyläther-oxim, α-m-Kresoxy-propionaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. F: 103° (St., *A.* **312**, 286; vgl. Kissel).

[α-Oxy-propionaldehyd]-m-tolyläther-semicarbazon, α-m-Kresoxy-propionaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 161° (St., *A.* **312**, 286; vgl. Kissel).

Acetol-m-tolyläther, Acetonyl-m-tolyl-äther, m-Kresoxyaceton $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus trocknem m-Kresolnatrium mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloraceton in Benzol (Stoermer, *A.* **312**, 289; vgl. Hermes, Dissertation [Rostock 1901], S. 25). — Kp: 248°.

m-Kresoxyaceton-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 147° (St., *A.* **312**, 289; vgl. Hermes).

m-Tolyl-d-glykosid, m-Kresol-glykosid $C_{13}H_{18}O_6$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot \underline{CH} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot \underline{CH} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Aus β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161), m-Kresol und Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung (Ryan, Mills, *Soc.* **79**, 705). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167,5—168,5°. Kaum löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Wasser und Alkohol.

Essigsäure-m-tolylester, m-Tolylacetat, m-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und Acetylchlorid (Eijkman, *C.* **1904** I, 1597) oder Essigsäureanhydrid (Claus, Hirsch, *J. pr.* [2] **39**, 62). — Kp_{760}: 212° (Raschig, Priv.-Mitt.). — Geht bei Einw. von $ZnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur in 4-Acetyl-m-kresol, in der Hitze in 6-Acetyl-m-kresol über (E.).

Orthoessigsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-orthoacetat $C_{23}H_{24}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3C \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 1.1.1-Trichlor-äthan mit einer Lösung von m-Kresol in Natronlauge (Heiber, *B.* **24**, 3682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, in Äther und $CHCl_3$.

Chloressigsäure-m-tolylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit Chloracetylchlorid (Einhorn, Hütz, *Ar.* **240**, 635; Fries, Finck, *B.* **41**, 4276). — Öl. Kp_{30}: 153° (Fr., Fi.). — Gibt beim Erhitzen mit gepulvertem $AlCl_3$ auf 150° 6-Chloracetyl-m-kresol und nicht näher beschriebenes 4-Chloracetyl-m-kresol (Fr., Fi.).

α-Brom-propionsäure-m-tolylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäurebromid und m-Kresol in siedendem Benzol (Bischoff, *B.* **39**, 3836). — Kp_{12}: 137,5° (korr.).

α-Brom-buttersäure-m-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäurebromid und m-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3836). — Schwach gelbes Öl. Kp_{12}: 144° (korr.).

α-Brom-isobuttersäure-m-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäurebromid und m-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3837). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 134° (korr.).

α-Brom-isovaleriansäure-m-tolylester $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurebromid und m-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3837). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 150° (korr.).

Oxalsäure-di-m-tolylester, Di-m-tolyl-oxalat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure und m-Kresol mit Phosphoroxychlorid (B., v. Hedenström, *B.* **35**, 3443). — Nadeln. F: 106°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich.

Bernsteinsäure-di-m-tolylester, Di-m-tolyl-succinat $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol und Bernsteinsäure mit Phosphoroxychlorid (B., v. H., *B.* **35**, 4080). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

Kohlensäure-äthylester-m-tolyl-ester, Äthyl-m-tolyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Kresolkalium und Chlorameisensäureäthylester (Bender, *B.* **13**, 700). Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-m-tolylester mit absol. Äthylalkohol (Morel, *Bl.* [3] **21**, 821). — Flüssig. Kp: 245—247° (B.); Kp_{30}: 135—138°; D^0: 1,1351; $n_D^{15,7}$: 1,49522 (M.).

Kohlensäure-di-m-tolylester, Di-m-tolyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf in Wasser gelöstes m-Kresolnatrium (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 81375; *Frdl.* **4**, 1118). — F: 111°.

Kohlensäure-m-tolylester-chlorid, Chlorameisensäure-m-tolylester $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Phosgen in Toluol mit einer Lösung von m-Kresol in Natronlauge (Pickard, Littlebury, *Soc.* **91**, 302). — Kp_{22}: 103°.

m-Kresoxyessigsäure, m-Tolylätherglykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Kresolalkali und Chloressigsäure (Oglialoro, Forte, *G.* **20**, 508; Bayer & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). — Nadeln (aus Wasser). F: 102° (O., F.), 102—103° (B. & Co.). Leichter löslich in Benzol als o- und p-Kresoxyessigsäure (Lederer, D. R. P. 79514; *Frdl.* **4**, 92). — $NH_4C_9H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (Forte, *G.* **22** II, 528). — $LiC_9H_9O_3 + H_2O$. Warzen (F.). — $NaC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (F.). — $KC_9H_9O_3$. Flitter (aus Wasser durch Alkohol) (F.). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — $AgC_9H_9O_3$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (F.). —

$Mg(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Warzen (aus Wasser) (F.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Flitter (F.). — $Sr(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Flitter (F.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (O., F., *G.* **20**, 509). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (F.). — $Cd(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (F.). — $Pb(C_9H_9O_3)_2$. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (F.). — $Mn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flitter (F.). — $Co(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Rosafarbene Nadeln (F.). — $Ni(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Grüne Warzen (F.).

m-Kresoxyessigsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von m-Kresoxyessigsäure (Forte, *G.* **22** II, 543). — Flüssig. Kp: 258°.

m-Kresoxyessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der m-Kresoxyessigsäure auf 200° oder durch Kochen des Methylesters mit konz. wäßr. Ammoniak (Forte, *G.* **22** II, 544). — Feine Nadeln. F: 111—112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem.

m-Kresoxyessigsäure-nitril $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus m-Kresoxyacetaldoxim und Essigsäureanhydrid (Stoermer, *B.* **30**, 1705). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 254°.

α-m-Kresoxy-propionsäure, m-Tolyläthermilchsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus trocknem m-Kresolnatrium und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° entsteht der Äthylester, welcher durch Kali verseift wird (Bischoff, *B.* **33**, 1254). Durch Oxydation von α-m-Kresoxy-propionaldehyd mit Silberoxyd (Stoermer, *A.* **312**, 288). — Blättchen (aus Äther-Ligroin). F: 108—108° (B.), 105° (St.). In den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich (B.). — Gibt mit heißer Salpetersäure violette Färbung (B.).

α-m-Kresoxy-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{743}: 252° (B., *B.* **33**, 1254).

α-m-Kresoxy-propionsäure-m-tolylester $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-m-tolylester und m-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3837). — Schwach gelbes Öl. Kp_{15}: 199° (korr.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

α-m-Kresoxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus α-Brom-buttersäure-äthylester und m-Kresolnatrium bei 160°; man verseift mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1255). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 72—74°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Färbt sich in der Wärme mit Salpetersäure violett, mit Schwefelsäure orange.

α-m-Kresoxy-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{745}: 262—263° (B., *B.* **33**, 1255).

α-m-Kresoxy-buttersäure-m-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-m-tolylester und m-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3837). — Kp_{15}: 202° (korr.).

α-m-Kresoxy-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und m-Kresolnatrium bei 160°; man verseift mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1256). — Quadratähnliche Tafeln (aus Ligroin). F: 66,5° bis 67,5°. — Färbt sich mit heißer Salpetersäure violett, mit Schwefelsäure gelb.

α-m-Kresoxy-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{745}: 253° (B., *B.* **33**, 1256).

α-m-Kresoxy-isobuttersäure-m-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-m-tolylester und m-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3838). — Kp_{15}: 201° (korr.).

α-m-Kresoxy-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit m-Kresolnatrium auf 160° und Verseifung des gebildeten Äthylesters (B., *B.* **33**, 1257). — Prismen (aus Ligroin). F: 61° bis 63,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Färbt sich mit Salpetersäure violett, mit Schwefelsäure orangegelb.

α-m-Kresoxy-isovaleriansäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{745}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1256).

α-m-Kresoxy-isovaleriansäure-m-tolylester $C_{19}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-m-tolylester und m-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3838). — Kp_{15}: 202° (korr.).

m-Kresoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Chlorfumarsäure-diäthylester und m-Kresolnatrium; man verseift durch alkoh. Kali (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 1124). — Gelbe Nadeln. F: 240° (Zers.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{14}: 192°; D_4^{20}: 1,1115 (RUH., BED., *Soc.* **77**, 1124).

m-Kresoxymaleinsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man destilliert m-Kresoxyfumarsäure im Vakuum und krystallisiert das Destillat aus siedendem Wasser (RUH., BED., *Soc.* **77**, 1125). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 208°. — Die heiße wäßr. Lösung gibt mit Bleiacetat ein nadelförmiges Bleisalz.

Diäthylaminoessigsäure-m-tolylester, Diäthylglycin-m-tolylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-m-tolylester und Diäthylamin (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900 I**, 271; EI., HÜTZ, *Ar.* **240**, 635). — Farbloses Öl. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 173,5° (E.; E., H.). — $C_{13}H_{19}O_2N + HBr$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 203° (E.; E., H.).

Methylphosphinsäure-di-m-tolylester $C_{15}H_{17}O_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2P(O) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf Tri-m-tolyl-phosphit-jodmethylat (s. u.) (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Flüssig. Kp_7: 200—205°.

Phosphorigsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-phosphit $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. m-Kresol und 1 Mol.-Gew. PCl_3 (MICHAELIS, KÄHNE, B. **31**, 1052). — Flüssig. Kp_7: 235—238°; Kp_{10}: 240—243°.

Tri-m-tolyl-phosphit-jodmethylat $C_{22}H_{24}O_3IP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P(CH_3) \cdot I$. *B.* Aus Tri-m-tolyl-phosphit und Methyljodid bei 100° (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Krystallinisches Pulver. Sehr hygroskopisch. — Liefert bei der Zers. mit Natronlauge Methylphosphinsäure-di-m-tolylester.

Phosphorsäure-tri-m-tolylester-dichlorid $C_{21}H_{21}O_3Cl_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PCl_2$. *B.* Man erwärmt 3 Mol.-Gew. m-Kresol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 zunächst auf dem Wasserbade, dann auf 140° (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 156). Aus Tri-m-tolyl-phosphit und Chlor in absol. Äther unter guter Kühlung (A., G.). — Gelbliches Öl. — Zersetzt sich bei 210° unter Bildung von m-Chlor-toluol. Gibt mit 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol Phosphorsäure-di-m-tolylester-anilid.

Arsenigsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-arsenit $C_{21}H_{21}O_3As = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3As$. *B.* Man erhitzt m-Kresol mit As_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (LANG, MAC KEY, GORTNER, *Soc.* **93**, 1370). — Dunkelbraune Flüssigkeit. Kp_{30}: 346°. D: 1,45.

Antimonigsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-antimonit $C_{21}H_{21}O_3Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3Sb$. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol mit Sb_2O_3 in analoger Weise wie bei der Bildung von Tri-m-tolyl-arsenit oder beim Erhitzen von m-Kresol mit Sb_2O_3 und Calciumspänen (MAC KEY, *Soc.* **95**, 609). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 300°. D: 1,475. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Orthokieselsäure-tetra-m-tolylester, Tetra-m-tolyl-orthosilicat $C_{28}H_{28}O_4Si = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_4Si$. *B.* Aus m-Kresol und $SiCl_4$ beim Erwärmen, zuletzt über 200° (HERTKORN, *B.* **18**, 1688). — Flüssig. Kp_{720}: 443—446°.

Orthotitansäure-tetra-m-tolylester, Tetra-m-tolyl-orthotitanat $C_{28}H_{28}O_4Ti = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_4Ti$. *B.* Aus Titantetrachlorid und m-Kresol (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 496). — Zerfließt und zersetzt sich an der Luft. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Phenol, weniger in Essigester und Petroläther.

Borsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-borat $C_{21}H_{21}O_3B = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3B$. *B.* Aus m-Kresol, Bortrichlorid und etwas Benzol im Einschlußrohre bei 115° (MICHAELIS, *A.* **315**, 42). — Farblose Krystallmasse. F: 40°.

Substitutionsprodukte des m-Kresols.

4-Chlor-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[6-chlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Kreosol $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(O \cdot CH_3)^3$ und PCl_5 (BIECHELE, *A.* **151**, 115). — Flüssig. Kp: 185°. D: 1,028. — Gibt mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von AgCl. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

6-Chlor-3-oxy-1-methyl-benzol, 4-Chlor-m-kresol $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus m-Kresol und SO_2Cl_2 (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28 I**, 213). Durch Einw. von Chlor auf eine stark gekühlte Lösung von m-Kresol in Eisessig (KALLE & Co., D. R. P. 90847,

93694; *Frdl.* **4**, 94, 95 [1]); vgl. auch BIEDERMANN, *B.* **8**, 325). — Krystalle (aus Ligroin). Geruchlos. F: 66°; Kp: 235°; leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 90847; *Frdl.* **4**, 94). — Verwendung zur Darstellung von o-Oxy-monoazofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 210964; *C.* **1909** II, 243.

6-Chlor-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-m-kresol mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 213). — Kp_{759}: 215,5—217,5° (korr.).

6-Chlor-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von 6-Chlor-3-amino-toluol und Kochen des Diazoniumsulfats mit absol. Alkohol (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 210). — Flüssig. Kp: 210—220°. D^{18}: 1,131.

Glycerin-mono-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 6-Chlor-3-oxy-1-methyl-benzol mit 2 Tln. Glycerin und 1 Tl. Natriumacetat auf 180° im Leuchtgasstrome (EHLOTZKY, *M.* **30**, 669). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit Kaliumnitrit schmutziggrün.

x.x-Dichlor-3-oxy-1-methyl-benzol, esq-Dichlor-m-kresol $C_7H_6OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes m-Kresol (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 930). — Nadeln. F: 46°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Ligroin. — Liefert mit wäßr. Chromsäuregemisch Dichlortoln-p-chinon.

x.x.x-Trichlor-3-oxy-1-methyl-benzol, x.x.x-Trichlor-m-kresol $C_7H_5OCl_3 = C_7H_4Cl_3\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von rohem Pentachlorthymol (erhalten durch längere Einw. von Chlor auf Thymol im diffusen Licht), neben Propylen und einem bei 265° siedenden Öle von der Zusammensetzung $C_9H_{10}Cl_2$ (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 160; *J.* **1856**, 620). — Krystalle. F: 96°. Kp: 270°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther nnd in Alkalien.

x.x.x.x-Tetrachlor-3-oxy-1-methyl-benzol, x.x.x.x-Tetrachlor-m-kresol $C_7H_4OCl_4 = C_7H_3Cl_4\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation eines sehr reinen Pentachlorthymols (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 162; *J.* **1856**, 621). — Nadeln. F: 150°.

2.4.5.6.1¹.1¹-Hexachlor-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.5.6.3¹.3¹-Hexachlor-m-kresol, 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzalchlorid $C_7H_2OCl_6 = CHCl_2\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Aus Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd und PCl_5 unter gelindem Erwärmen (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4128). Durch Reduktion von 2.4.5.6.6.1¹.1¹-Heptachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. No. 620) mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Eisessig (B., K.). — Wasserfreie Säulen (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 86—87°. Nadeln mit 3 Mol. H_2O (aus verd. Essigsäure), die bei 66—68° schmelzen, an der Luft verwittern und beim Trocknen im Exsiccator wasserfrei werden. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin.

2.4.5.6.1¹.1¹-Hexachlor-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.5.6-tetrachlor-3-dichlormethyl-phenyl]-ester $C_9H_4O_2Cl_6 = CHCl_2\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzalchlorid mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4128). — Doppelpyramiden (aus Eisessig). F: 80—81°.

5-Brom-3-oxy-1-methyl-benzol, 5-Brom-m-kresol $C_7H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 5-Brom-3-amioo-toluol und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2991). — Nadeln (aus Wasser). F: 56—57°. Löslich in 500 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 280—300° Orcin.

5-Brom-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[5-brom-3-methyl-phenyl]-ester $C_9H_9O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von m-Tolylacetat in Eisessig (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 62). — Nadeln. F: 83°.

Bis-[x-brom-3-methyl-phenyl]-äther, x.x'-Dibrom-3.3'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{12}OBr_2 = (CH_3\cdot C_6H_3Br)_2O$. *B.* Man versetzt eine Lösung von m.m-Ditolyläther in CS_2 langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (COOK, *Am.* **36**, 549). — Weiße,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist die Identität des aus m-Kresol mit SO_2Cl_2 erhaltenen Chlorkresols mit dem durch Chlorierung in Eisessig dargestellten Chlorkresol von LIEBRECHT (D. R. P. 233118; *C.* **1911** I, 1264) bestätigt worden.

allmählich sich gelb färbende Krystalle. Schmilzt bei 48° (nach vorherigem Erweichen). Kp: 340—350°; Kp_{15}: ca. 250°. Löslich in CS_2, Alkohol, Äther, schwer löslich in absol. Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

Orthoessigsäure-tris-[x-brom-3-methyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{21}O_3Br_3 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O)_3C \cdot CH_3$. *B.* Aus Orthoessigsäure-tri-m-tolyl-ester und Brom, beide in Eisessig gelöst (Heiber, *B.* **24**, 3683). — *F:* 151,5—153°.

Bis-[x.x-dibrom-3-methyl-phenyl]-äther, x.x.x'.x'-Tetrabrom-3.3'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{10}OBr_4 = (CH_3 \cdot C_6H_2Br_2)_2O$. *B.* Man versetzt m.m-Ditolyläther mit überschüssigem Brom und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der Bromüberschuß entfernt ist (Cook, *Am.* **36**, 550). — Hellgelbes viscoses Öl, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Kp_{35}: 260—270°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Löslich in CS_2, sonst meist unlöslich.

1¹.1¹-Dibrom-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[3-dibrommethyl-phenyl]-ester, m-Acetoxy-benzalbromid $C_9H_8O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des m-Oxy-benzaldehyds und PBr_5 in Chloroform (Richter, *B.* **34**, 4294). — Öl. Leicht löslich in Eisessig, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. — Spaltet beim Stehen an der Luft HBr ab und geht hierbei, wie auch bei der Verseifung, in m-Oxy-benzaldehyd über. Brom in Chloroform erzeugt 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd.

2.4.6-Tribrom-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-m-kresol $C_7H_5OBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus m-Kresol und 3 Mol.-Gew. Brom in Wasser (Werner, *Bl.* [2] **46**, 276), oder in $CHCl_3$ in Gegenwart von Eisen (Claus, Hirsch, *J. pr.* [2] **39**, 59). Durch Reduktion von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid mit Zinkstaub und Eisessig (Auwers, Richter, *B.* **32**, 3382). Neben 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure bei der Einw. von Brom auf 4-Oxy-2-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) in kalter wäßr. Lösung (Errera, *B.* **32**, 2791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82° (W.), 84° (A., R.; Baeyer, Seuffert, *B.* **34**, 45). — Wird bei der Oxydation mit Chromsäure und 50%iger Essigsäure oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in 3.5-Dibrom-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6HBr_2^{3.5}(:O)_2^{1.4}$ übergeführt (C., H.). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von rauchender Salpetersäure oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (C., H.). Läßt man Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf 2.4.6-Tribrom-m-kresol einwirken, so entsteht 2.6-Dibrom-4-nitro-m-kresol (C., H.). Diese Verbindung wird auch beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Eisessiglösung des 2.4.6-Tribrom-m-kresols erhalten (Zincke, *J. pr.* [2] **61**, 564).

2.4.6-Tribrom-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2.4.6-tribrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 36° (C., H., *J. pr.* [2] **39**, 59).

2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (C., H., *J. pr.* [2] **39**, 59).

1¹-Chlor-2.4.6-tribrom-3-oxy-1-methyl-benzol, 3¹-Chlor-2.4.6-tribrom-m-kresol, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylchlorid $C_7H_4OClBr_3 = CH_2Cl \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl in eine konz., heiße, essigsaure Lösung von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylalkohol (Auwers, Richter, *B.* **32**, 3383). — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 133°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther. Löst sich ohne Zersetzung in wäßr. Alkalien.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_4OBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von m-Kresol in Brom, das Aluminium gelöst enthält (Bodroux, *C. r.* **126**, 1283; Auwers, Burrows, *B.* **32**, 3042). Durch Einw. von feuchtem Brom auf 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol (Au., Bu.) oder auf 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Au., Anselmino, *B.* **32**, 3594). Durch 6—7-stdg. Erhitzen des 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyds oder des 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-benzaldehyds mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (Au., Bu., *B.* **32**, 3041). Bei der Einw. von Brom, das Aluminium gelöst enthält, auf Thymol (Bod., *C. r.* **126**, 1284). Bei der Einw. von Brom auf Thymol in Chloroform in Gegenwart von Eisenpulver (Dahmer, *A.* **333**, 356). Neben Hexabromthymol $CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr_2$ bei der Einw. von Brom auf Menthon (Syst. No. 613) (Baeyer, Seuffert, *B.* **34**, 44). — Nadeln (aus Chloroform). F: 194° (Bod.; vgl. Au., Schröter, *A.* **344**, 153). — Gibt beim Stehen mit kalter konz. Salpetersäure Tetrabrom-methylchinitrol (S. 384), beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbade 3.5.6-Tribrom-tolu-p-chinon (Au., Bu.). Wird von Natrium und Alkohol zu m-Kresol reduziert (Ba., S.). Geht beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100—130° in 2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-benzylbromid über (Au., Broicher, *B.* **32** 3481; Au., Schröter, *A.* **344**, 153).

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_3O_3NBr_4$ = $CH_3 \cdot C \lessdot \begin{matrix} CBr(NO_2) \cdot CBr \\ CBr \text{———} CO \end{matrix} \gtrdot CBr$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Durch Eintragen von 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol in konz. Salpetersäure (D: 1,4) (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3043). — Gelbliche Krystalle, die sich an der Luft rasch tiefgelb färben. F: 88° (Zers.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — Liefert beim Kochen in Xylol 3.5.6-Tribrom-toln-p-chinon.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.4.5.6-tetrabrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol-natrium in siedendem Methylalkohol (ANSELMINO, *B.* **35**, 150). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 145—146°. — Feuchtes Brom verändert nicht.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.5.6-tetrabrom-3-methyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3042). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 165—166°. Ziemlich löslich in Eisessig und Ligroin, sonst leicht löslich.

2.4.6.1[1]-Tetrabrom-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6.3[1]-Tetrabrom-m-kresol, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid $C_7H_4OBr_4 = CH_2Br \cdot C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Man läßt zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzylalkohol in wenig heißem Eisessig 3 Mol.-Gew. Brom, im 4-fachen Volumen Eisessig gelöst, fließen und erhitzt im Wasserbade, bis die Krystallausscheidung beendet ist (AUWERS, RICHTER, *B.* **32**, 3382). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, unzersetzt löslich in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2.4.6-Tribrom-m-kresol.

2.4.6.1[1]-Tetrabrom-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_2Br \cdot C_6HBr_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzyl-bromid mit Essigsäureanhydrid (AU., R., *B.* **32**, 3382). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 104°; leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin (AU., R.). — Liefert beim Kochen mit Anilin in Benzol N-[2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) (AU., *A.* **332**, 181).

2.4.5.6.1[1]-Pentabrom-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.5.6.3[1]-Pentabrom-m-kresol, 2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-benzylbromid $C_7H_3OBr_5 = CH_2Br \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100—130° (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3481; AU., SCHRÖTER, *A.* **344**, 153). Aus 3.5.6.2[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol oder aus 3.5.6.1[1].2[1]-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch Einw. überschüssigen feuchten Broms (AU., BR.; AU., ANSELMINO, *B.* **32**, 3594). — Nadeln (aus Eisessig). F: 136—137° (AU., BR.). Schwer löslich in Eisessig und Ligroin (AU., BR.). — Einw. von Methylamin: AU., SCH., *A.* **344**, 156. Gibt mit Diiso-amylamin in Benzol die Verbindung $HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ (Syst. No. 1855), mit Piperidin in Benzol die Verbindung $HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038) (AU., *A.* **344**, 95; AU., SCH., *A.* **344**, 153).

x-Jod-3-oxy-1-methyl-benzol, eso-Jod-m-kresol $C_7H_7OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Neben eso-Dijod-m-kresol beim Eintragen von 8 g Jodpulver in eine Lösung von 5 g m-Kresol in 6 ccm konz. wäßr. Ammoniak und 2 ccm Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 297). — Flüssig.

2.4.6-Tribrom-1[1]-jod-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-3[1]-jod-m-kresol, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzyljodid $C_7H_4OBr_3I = CH_2I \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Man schüttelt eine konz. alkoh. Lösung von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid mit einer konz. wäßr. Lösung der äquimolekularen Menge KI (AUWERS, RICHTER, *B.* **32**, 3384). Durch Einleiten von HI in eine essigsaure Lösung von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylalkohol (A., R.). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 146°. Leicht löslich in Benzol und Äther, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin.

2.4.6-Tribrom-1[1]-jod-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3-jodmethyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_3I = CH_2I \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromids und Jodkalium in Alkohol (STEPHANI, *B.* **34**, 4287). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, Alkohol, Ligroin und kaltem Äther.

x.x-Dijod-3-oxy-1-methyl-benzol, eso-Dijod-m-kresol $C_7H_6OI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Neben eso-Jod-m-kresol beim Eintragen von 8 g Jodpulver in eine Lösung von 5 g m-Kresol in 6 ccm konz. wäßr. Ammoniak und 2 ccm Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 297). — Nadeln (aus Eisessig). F: 76°.

x.x.x-Trijod-3-oxy-1-methyl-benzol, eso-Trijod-m-kresol $C_7H_5OI_3 = CH_3 \cdot C_6HI_3 \cdot OH$. *B.* Man läßt auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Kresol in mindestens 3 Mol.-Gew. Natronlauge 6 Äquivalente Jod einwirken (KALLE & Co., D. R. P. 108504; *C.* **1900** I, 741). Durch Einw. von Jodjodkalium auf die wäßr. Lösung von 2-oxy-4-methyl-benzoesaurem Natrium (BAYER & Co., D. R. P. 72996; *Frdl.* **3**, 873). — Krystalle (aus Benzol, Ligroin oder Alkohol). F: 121,5° (B. & Co.). — Cerverbindung. Vgl. darüber Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 214782; *C.* **1909** II, 1511.

6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-m-kresol $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit Tolu-p-chinon-oxim-(1) $(CH_3)^2C_6H_3({:}N \cdot OH)^1({:}O)^4$, Syst. No. 671 a.

2-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus m-Kresol und rauchender Salpetersäure in essigsaurer Lösung, neben 4-Nitro-m-kresol und 6-Nitro-m-kresol (s. unten bei 6-Nitro-m-kresol) (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3098). Neben den genannten Isomeren beim Erwärmen von diazotiertem m-Toluidin mit Salpetersäure (K., J.-J.). Neben den genannten Isomeren durch Vermischen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin in verd. Schwefelsäure mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung und Eintragen der Lösung in warme verd. Schwefelsäure (K., J.-J.). — Flüssig. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Das rohe 2-Nitro-m-kresol ist nicht ohne Zersetzung destillierbar. Gibt ein rotes Natriumsalz.

2-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylieren von 2-Nitro-m-kresol mit Dimethylsulfat (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3099). — Krystalle. F: 88—89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 6-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Entsteht, neben 4-Nitro-m-kresol (STAEDEL, *A.* **217**, 51; ST., KOLB, *A.* **259**, 210) und wenig 2-Nitro-m-kresol (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3098), wenn man allmählich, am besten bei —8° bis —5° (KHO., J.-J.), eine Lösung von 140 g m-Kresol in 140 ccm Eisessig in ein Gemisch von 400 g Eisessig und 200 g Salpetersäure (D: 1,5) einträgt (ST., KOLB); man fällt mit Eiswasser, filtriert und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei sich 2- und 6-Nitro-m-kresol verflüchtigen (ST., KOLB; KHO., J.-J.). Aus 200 g m-Kresol in 400 g Benzol mit 600 g Salpetersäure von 25° Bé, neben 4-Nitro-m-kresol (SCHULTZ, *B.* **40**, 4322). In geringer Menge neben 2- und 4-Nitro-m-kresol beim Erwärmen von diazotiertem m-Toluidin mit Salpetersäure (KHO., J.-J.). In geringer Menge neben 2- und 4-Nitro-m-kresol durch Vermischen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin in verd. Schwefelsäure mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung und Eintragen der Lösung in warme verd. Schwefelsäure (KHO., J.-J.). — Gelbe Tafeln (aus Äther). Monoklin (KELLER, *A.* **259**, 223; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 369). F: 56° (ST.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und Äther (ST.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure 4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (SCH.). — Kaliumsalz. Rote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (ST.).

4-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 6-Nitro-m-kresols mit Alkohol und CH_3I bei 100° (REISSERT, *B.* **31**, 397). Aus dem Natriumsalz des 6-Nitro-m-kresols und Dimethylsulfat (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3100). — Krystalle. F: 60° (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1259), 62° (korr.) (KHO., J.-J.). — Gibt beim Kochen mit Schwefel und alkoh. Natronlauge 3-Methoxy-4-amino-benzaldehyd und 3-Methoxy-4-amino-toluol (KHO., J.-J.). Liefert mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat 4-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure (R.).

4-Nitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 6-Nitro-m-kresols und C_2H_5I in Äther (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 224; O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4207). — Prismen (aus Petroläther). F: 50—51° (ST., K.), 55° (F., R.). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 140—150° 4-Nitro-3-amino-toluol (ST., K.).

Kohlensäure-äthylester-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-m-kresol und Chlorameisensäureester (UPSON, *Am.* **32**, 20). — Gelbes, bei —5° erstarrendes Öl.

5-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 5-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren des 5-Nitro-3-amino-toluols in schwefelsaurer Lösung und Verkochen (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2986; BLANKSMA, *R.* **27**, 25). — Hellgelbe Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser), die bei 60—62° schmelzen und beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100°, sowie beim Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol in die wasserfreie Form übergehen

(N., W.). Hellgelbe, wasserfreie Krystalle (aus Benzol), die bei 90—91° schmelzen und beim Liegen an der Luft in die wasserhaltige Form übergehen (N., W.). Nicht mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, noch weniger in Wasser (N., W.).

5-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[5-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-m-kresol, Dimethylsulfat und Natronlauge (BLANKSMA, *R.* **27**, 26). — Fast farblose Krystalle. F: 70°.

6-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Neben 6-Nitro-m-kresol (STAEDEL, *A.* **217**, 51; ST., KOLB, *A.* **259**, 210) und wenig 2-Nitro-m-kresol (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3096) aus m-Kresol und Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessiglösung (s. bei 6-Nitro-m-kresol, S. 365) (ST., KO.; KHO., J.-J.). Neben 6-Nitro-m-kresol beim Nitrieren von m-Kresol in Benzol mit Salpetersäure von 25° Bé (SCHULTZ, *B.* **40**, 4322). Entsteht als Hauptprodukt neben 2- und 6-Nitro-m-kresol beim Erwärmen von diazotiertem m-Toluidin mit Salpetersäure (KHO., J.-J.). Entsteht als Hauptprodukt neben 2- und 6-Nitro-m-kresol durch Vermischen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin in verd. Schwefelsäure mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung und Eintragen der Lösung in warme verd. Schwefelsäure (KHO., J.-J.). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F: 129° (ST.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (ST., KO.). — Liefert in Eisessig mit Formaldehyd und verd. Schwefelsäure 5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzylalkohol-methylenäther $CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)\langle\begin{smallmatrix}O—CH_2\\CH_2—O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2672) (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 99). — $NaC_7H_6O_3N + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (ST., KO., *A.* **259**, 212). — $KC_7H_6O_3N + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (ST., KO.).

6-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des Silbersalzes von 4-Nitro-m-kresol mit Alkohol und Methyljodid auf 100° (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 394). — Nadeln (aus Ligroin). F: 55°. Leicht löslich. — Bei der Einw. von Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 6-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure (R., SCH.).

6-Nitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen einer Eisessiglösung von Äthyl-m-tolyl-äther in Salpetersäure (D: 1,505) unter Kühlung (STAEDEL, *A.* **217**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (ST.). — Konz. wäßr. Ammoniak erzeugt bei 150° 6-Nitro-3-amino-toluol (ST., KOLB, *A.* **259**, 214).

Bis-[x-nitro-3-methyl-phenyl-äther, x.x'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Zutropfen von rauchender Salpetersäure zu m.m-Ditolyläther unter Kühlung durch Wasser (COOK, *Am.* **36**, 550). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser; 1,4 Tle. lösen sich in 1000 Tln. 87%igem Alkohol von 20°.

2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4-Dibrom-6-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von 6-Nitro-m-kresol (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93°.

2.4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dibrom-4-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Tribrom-m-kresol in eisessigsaurer Lösung mit Salpetersäure (D: 1,4) (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 61). Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Eisessiglösung des 2.4.6-Tribrom-m-kresols (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 564). Durch Bromieren von 4-Nitro-m-kresol (CLAUS, HIRSCH). — Gelbe Nadeln. F: 143° (Zers.) (C., H.), 126° (Z.). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, etwas schwerer in Äther (C., H.). — Geht durch Reduktion (mit Zinnchlorür) und darauf folgende Oxydation (mit $FeCl_3$) in 3.5-Dibrom-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6HBr_2^{3.5}(:O)_2^{1.4}$ über (C., H.).

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-5-nitro-m-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-m-kresol durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

2.4.6-Tribrom-1¹-nitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-3¹-nitro-m-kresol, [2.4.6-Tribrom-3-oxy-phenyl]-nitromethan $C_7H_4O_3NBr_3 = O_2N\cdot CH_2\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Durch 4—5-tägiges Schütteln des 2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-benzyljodids in äther. Lösung mit Silbernitrit, Verseifung des entstandenen Acetats (s. u.) mit methylalkoholischem Natriummethylat und Fällen mit Salzsäure (STEPHANI, *B.* **34**, 4287). — Nadeln (aus Ligroin). F: 135—136°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ rot. In Alkalien ohne Zersetzung löslich.

2.4.6-Tribrom-1¹-nitro-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3-nitromethyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_4NBr_3 = O_2N\cdot CH_2\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe, schwer krystallisierende Masse (STEPHANI, *B.* **34**, 4287).

2.4-Dinitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dinitro-m-kresol $C_7H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-6-amino-3-oxy-1-methyl-benzol durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol in schwach alkal. Lösung (NIETZKI, RUPPERT, *B.* **23**, 3479). — Orangerote Nadeln. F: 99°.

4.6-Dinitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Äthyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-äther (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 219) oder auf Äthyl-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-äther (ST., K., *A.* **259**, 226). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Wird durch Erwärmen mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° in 4.6-Dinitro-3-amino-toluol übergeführt.

4-Chlor-2.6-dinitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 6-Chlor-2.4-dinitro-m-kresol $C_7H_5O_5N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus beiden stereoisomeren Formen des 5-Chlor-tolu-p-chinon-oxims-(1) $(CH_3)^2C_6H_2Cl^5(:N \cdot OH)^1(:O)^4$ (Syst. No. 671a) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* **303**, 21). — Hellgelbe Blätter. F: 108°.

4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 6-Brom-2.4-dinitro-m-kresol $C_7H_5O_5N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus beiden stereoisomeren Formen des 5-Brom-tolu-p-chinon-oxims-(1) durch kurzes Erwärmen mit mäßig konz. Salpetersäure (KEHRMANN, RUST, *A.* **303**, 29). — Gelbe Oktaeder. F: 115—116°. — Gibt durch Kochen mit Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-m-kresol.

2.4.6-Trinitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_7H_5O_7N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$. *B.* Aus rohem Kresol durch Nitrierung (FAIRLIE, *A.* **92**, 320) oder durch sukzessive Sulfierung und Nitrierung (DUCLOS, *A.* **109**, 141). Aus m-Kresol durch sukzessive Sulfierung und Nitrierung (NOELTING, SALIS, *B.* 14, 987). Bei vorsichtiger Einw. von rauchender Salpetersäure auf das in Schwefelsäure gelöste 2.4-Dinitro-thymol (S. 543) (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 152; ARMSTRONG, RENNIE, *Chem. N.* **47**, 115; MALDOTTI, *G.* **30** II, 365; LARTER, *P. Ch. S.* No. 240). Beim Behandeln von 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) mit Salpeterschwefelsäure (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* **9**, 1094). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-5-oxy-3-methyl-benzoesäure (Nitrokokkussäure) mit Wasser im Druckrohr auf 180° (LIEBERMANN, VAN DORP, *A.* **163**, 101). — *Darst.* Man löst m-Kresol in 3 Tln. konz. Schwefelsäure, läßt einige Tage in der Wärme stehen, bis die Lösung beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr freies Kresol abscheidet, versetzt mit Wasser und wenig roher Salpetersäure und erhitzt; ist die erste heftige Einw. vorüber, so gibt man mehr Salpetersäure hinzu, verdampft bis zur beginnenden Zersetzung, kocht den Rückstand mit wenig Wasser aus, um Oxalsäure und Pikrinsäure zu entfernen, und krystallisiert endlich wiederholt aus Alkohol um (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* **126**, 165). — Gelbe Nadeln aus Alkohol (DUC.) oder aus Wasser (LIEB., VAN DORP). Weiße Nadeln aus der wäßr. Lösung des Silbersalzes durch Zusatz von Salzsäure (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **16**, 252). F: 109,5° (MURMANN, *C.* **1904** II, 436; EMDE, RUNNE, *Ar.* **246**, 423 Anm.). Explodiert beim Erhitzen auf 150° (LALLEMAND; MALDOTTI). Löst sich in 449 Tln. Wasser bei 20° und in 123 Tln. kochendem Wasser (DUC.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (DUC.) und Aceton (NOELTING, SALIS, *B.* **15**, 1862). Schmelzkurve für Gemische von 2.4.6-Trinitro-m-kresol und Naphthalin: SSAPOSHNIKOW, Ж. **35**, 1072; *C.* **1904** I, 1343; *Ph. Ch.* **49**, 695. 2.4.6-Trinitro-m-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur 3 Mol. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium entsteht 2.4-Dinitro-6-amino-m-kresol (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* **126**, 166; BORSCHE, HEYDE, *B.* **39**, 4092). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein substantiver olivbrauner Farbstoff (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129283; *C.* **1902** I, 690). Zur Verwendung als Sprengstoff vgl.: RASCHIG, *Z. Ang.* **13**, 759. Die alkoh. Lösung von 2.4.6-Trinitro-m-kresol wird durch Cyankalium dunkelrot gefärbt (BLANKSMA, *R.* **21**, 333).

$NH_4C_7H_4O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (DUC.). — $KC_7H_4O_7N_3$. Gelbe Nadeln (LIEB., VAN DORP). Sehr leicht löslich in Wasser (DUC.). — $AgC_7H_4O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **16**, 251). — $HO \cdot PbC_7H_4O_7N_3$. Gelbe mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (DUC.).

Verbindung von 2.4.6-Trinitro-m-kresol mit Naphthalin $C_7H_5O_7N_3 + C_{10}H_8$. Citronengelbe Nadeln (aus Aceton). F: 126—127° (NOELTING, SALIS, *B.* **15**, 1862), 124,5° (SSAPOSHNIKOW, RDULTOWSKI, *Ph. Ch.* **49**, 696). — Wird durch Wasser zersetzt (N., SA.).

Kresylpurpursäure $C_9H_7O_6N_5$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz beim Versetzen einer Lösung von Trinitrokresolammonium mit Cyankaliumlösung in der Wärme; gleichzeitig entsteht ein dunkelvioletter bis schwarzblauer, in Wasser viel schwerer löslicher Körper (SOMMARUGA, *Z.* **1870**, 657). — Die freie Kresylpurpursäure läßt sich nicht isolieren. —

$NH_4C_9H_6O_6N_5$. Undeutliche dunkelbraune Krystalle. — $KC_9H_6O_6N_5$ (bei 100°). Purpurrote Krystalle. — $Ca(C_9H_6O_6N_5)_2$. Dunkle Krystalle. — $Ba(C_9H_6O_6N_5)_2$ (bei 100°). Hellrotbrauner Niederschlag.

2.4.6-Trinitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7O_7N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Methyl-m-tolyl-äther mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 331). Durch Methylieren von 2.4.6-Trinitro-m-kresol (LARTER, *P. Ch. S.* No. 240). Man löst Methyl-thymyl-äther in konz. Schwefelsäure und tröpfelt die Lösung in rauchende Salpetersäure (ATCHERLEY, *Z.* **1871**, 415; vgl. L.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (L.), 92° (A.; B.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak 2.4.6-Trinitro-3-amino-toluol (L.; B.). Gibt mit alkoh. Cyankalium eine dunkelrote Färbung (B.).

2.4.6-Trinitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_9O_7N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols in Alkohol durch Äthyljodid (NOELTING, v. SALIS, *B.* **15**, 1864; MALDOTTI, *G.* **30 II**, 369; vgl. LARTER, *P. Ch. S.* No. 240). Bei kurzem Erwärmen des Äthyl-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-äthers mit rauchender Salpetersäure (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 221, 227). Durch Nitrieren von Äthyl-2.4-dinitro-thymyl-äther (L.). — Nadeln. F: 72° (N., v. SA.), 75° (ST., K.; M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (N., v. S.). — Ammoniak wirkt schon in der Kälte ein und erzeugt 2.4.6-Trinitro-3-amino-toluol (N., v. S.).

2.4.6-Trinitro-3-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_8N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von 10 g 2.4.6-Trinitro-m-kresol mit 10 g Acetanhydrid auf 150° (MALDOTTI, *G.* **30 II**, 368). — Hellgelbe Schuppen oder Tafeln (aus Benzol). F: 135°.

5.x.x-Trinitro-3-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[5.x.x-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7O_7N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyl-[5-nitro-3-methyl-phenyl]-äther durch Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 39). — F: 139°.

2.4.5.6-Tetranitro-3-oxy-1-methyl-benzol, 2.4.5.6-Tetranitro-m-kresol $C_7H_4O_9N_4 = CH_3 \cdot C_6(NO_2)_4 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-m-kresol durch Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure bei 50° (BLANKSMA, *R.* **27**, 34). — Farblose Krystalle (aus Chloroform). F: 175°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 2.4.6-Trinitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol. Ist explosiv. Schmeckt bitter.

Schwefelanalogon des m-Kresols und seine Derivate.

3-Sulfhydryl-1-methyl-benzol, Thio-m-kresol, m-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* **169**, 51). Durch Versetzen einer Lösung von m-Toluoldiazoniumchlorid mit einer Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium unter Kühlung, vorsichtiges Erwärmen auf ca. 70° und Verseifen des gebildeten Äthylxanthogensäure-m-tolylesters mit alkoh. Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189; BOURGEOIS, *B.* **16**, 447). — Bleibt bei —20° flüssig (VALLIN, *B.* **19**, 2953). Kp: 195—200° (V.); Kp_{760}: 195,4°; Kp_{100}: 126°; Kp_{50}: 107,5° (B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (H., P.). D_4^0: 1,06251 (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., P.). — Geht bei mehrtägigem Kochen mit verd. Salpetersäure in m.m-Ditolyldisulfid über (H., P.). Wird im Gegensatz zu Thio-o-kresol und Thio-p-kresol von $AlCl_3$ in Ligroin nicht angegriffen; mit $AlCl_3$ in CS_2 entsteht eine Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH + AlCl_3$ (?) (DEUSS, *R.* **26**, 139).

Phenyl-m-tolyl-sulfid, 3-Methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von m-Brom-toluol auf das Bleisalz des Thiophenols bei 230° (BOURGEOIS, *B.* **26**, 2323). — Flüssig. Erstarrt bei —18°. F: —6,5°. Kp_{760}: 309,5° (korr.); Kp_{100}: 226° (korr.); Kp_{11}: 164,5° (korr.). D_4^0: 1,1058; D_4^{15}: 1,0937.

o.m-Ditolylsulfid, 2.3'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-o-kresol-Natrium und m-Jod-toluol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3595). — Geruchloses Öl. Kp_{11}: 170°.

m.m-Ditolylsulfid, 3.3'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-m-kresol-Natrium und m-Jod-toluol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3595). — Öl. Kp_{12}: 174°.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-m-tolylester, Äthylxanthogensäure-m-tolylester $C_{10}H_{12}OS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189; BOURGEOIS, *R.* **18**, 448). — Öl.

m-Tolylsulfon-essigsäure-amid $C_9H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus m-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloracetamid in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 208). — Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

m-Tolylsulfon-essigsäure-nitril $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus m-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloracetonitril in Gegenwart von Alkohol in geschlossenem Rohr auf dem Wasserbade (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

m-Tolylsulfon-thioessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die alkoh.-ammoniakalische Lösung von m-Toluolsulfon-essigsäure-nitril (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 232). — Krystallinisches Pulver. F: 142°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

m.m-Ditolyldisulfid, 3.3'-Dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-m-kresol und verd. Salpetersäure (HÜBNER, POST, *A.* **169**, 51). — Bleibt bei —22° flüssig. Siedet unter Zersetzung.

6-Brom-3-sulfhydryl-1-methyl-benzol, 4-Brom-thio-m-kresol $C_7H_7BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SH$. *B.* Aus dem Chlorid der 6-Brom-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* **169**, 41). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dibrom-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}Br_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-thio-m-kresol und verd. Salpetersäure (POST, HÜBNER, *A.* **169**, 42). — Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol). F: 76—78°. In Alkohol wenig löslich.

Bis-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-disulfid, 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{10}O_8N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-1-methyl-benzol und Na_2S_2 in Alkohol (SCHULTZ, BEYSCHLAG, *B.* **42**, 748). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol oder aus Nitrobenzol + Solventnaphtha). Zersetzt sich vor dem Schmelzpunkt (gegen 265°) unter Schwarzfärbung. Wird am Licht dunkler. Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Naphthalin, Benzoesäureester, Anilin und in Pyridin.

3. ***4-Oxy-1-methyl-benzol, p-Oxy-toluol, p-Methyl-phenol, p-Kresol*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „p-Kresol" abgeleiteten Namen: $\overset{4^1}{CH_3}$—⟨4, 3, 2, 1, 6, 5⟩—OH.

V. Im Cassieblütenöl (von Acacia Farnesiana) (Syst. No. 4728) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1904** I, 1264). Findet sich (wahrscheinlich als Essigsäureester) im Ylang-Ylang-Öl (DARZENS, *Bl.* [3] **27**, 83). Als p-tolylschwefelsaures Kalium im Pferdeharn (BAUMANN, *B.* **9**, 1389; *H.* **2**, 340; **6**, 187), im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* **77**, 18; vgl. MOOSER, *H.* **63**, 156, 182), im Menschenharn (BRIEGER, *H.* **4**, 204; Mo., *H.* **63**, 176).

B. p-Kresol entsteht neben den isomeren Kresolen bei der Destillation der Steinkohle, findet sich daher im Steinkohlenteer (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 783; SCHULZE, *B.* **20**, 410); s. auch S. 347. Neben den isomeren Kresolen bei der Destillation von Buchenholz und Eichenholz, daher im Holzteerkreosot enthalten (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 701); s. auch S. 348. Neben m-Kresol bei der Destillation der Braunkohle, findet sich daher im Braunkohlenteerkreosot (v. BOYEN, *Z. Ang.* **5**, 677). — p-Kresol bildet sich bei der Zersetzung der 4-Oxy-phenylessigsäure und der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure durch Fäulnis (BAUMANN, *B.* **13**, 281, 282; *H.* **4**, 312); desgleichen aus Tyrosin (WEYL, *H.* **3**, 312; vgl. BAU., *H.* **4**, 317). Bei der Fäulnis der Pferdeleber (BAU., BRIEGER, *H.* **3**, 149). — p-Kresol entsteht durch Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kali (WURTZ, *A.* **144**, 122; **156**, 258; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 618; BARTH, *A.* **154**, 358). Aus p-Toluidin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (GRIESS, *J.* **1866**, 458; KÖRNER, *J.* **1867**, 682 Anm.). Beim Glühen von 4-Oxy-phenylessigsäure mit Kalk (SALKOWSKI, *B.* **12**, 1440). Durch Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salzsäure auf 210° (JACOBSEN, *B.* **14**, 2356). Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (Syst. No. 1087) (OUDEMANS, *A.* **170**, 259).

Darst. des p-Kresols aus Steinkohlenteer s. S. 348—349. — Darst. aus p-Toluidin: Man löst 15 Tle. p-Toluidin in 500 Tln. Wasser und 15 Tln. Schwefelsäure (D: 1,8), gibt die theoretische Menge (etwa 12 Tle.) Kaliumnitrit in wäßr. Lösung hinzu, erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf, destilliert das entstandene p-Kresol im Dampfstrom ab, löst das Destillat in Natronlauge und schüttelt die filtrierte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Äther aus; nach Abdampfen des Äthers reinigt man das p-Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrom (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 768; vgl. IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 452).

Prismen. F: 35,5° (KÖRNER, *J.* **1867**, 682 Anm.), 36° (BARTH, *A.* **154**, 358). Kp: 200,5° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10), 201,8° (korr.) (PINETTE, *A.* **243**, 43; vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138); Kp_{760}: 202° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1182). Dampfdrucke

bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 616. D_{15}^{15}: 1,0390; D_{25}^{25}: 1,0336 (PE., *Soc.* **89**, 1182); $D_4^{17,7}$: 1,0340 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177); D_4^{20}: 1,0347 (RICH., MATH.); $D_0^{64,6}$: 0,9962 (PI.; vgl. ZA.). Ausdehnung: PI. — Löslichkeit des p-Kresols in Wasser: 1,8 Volumprozent (GRUBER, *C.* **1893** II, 874). Lösungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 200. — Kryoskopisches Verhalten in Benzol, in Eisessig: PATERNÒ, *G.* **19**, 650, 652; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 599; AUW., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 346. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 470. — $n_\alpha^{17,7}$: 1,53606; $n_\gamma^{17,7}$: 1,55446 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1352. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilherlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. — Kompressibilität: RICH., MATH., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oherflächenspannung: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 89; HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441; RICH., MATH. Schmelzwärme: BRUNER, *B.* **27**, 2106; vgl. STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 314. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen p-Kresols bei konstantem Druck: 882,9 Cal. (ST., RO., HER., *J. pr.* [2] **34**, 314). Spezifische Wärme: BRUN. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1239. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1003; MATHEWS, *C.* **1908** I, 224. Elektrolytische Dissoziationskonstante: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 293. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem HBr: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 670. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natron: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 201. Absorptionsgeschwindigkeit für NH_3: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 315.

p-Kresol liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd p-Oxy-henzoesäure (BARTH, *A.* **154**, 359). Die Überführung in p-Oxy-henzoesäure durch Erhitzen mit Ätzalkali erfolgt glatter in Gegenwart von Bleidioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797), Kupferoxyd, Mangansuperoxyd oder Eisenoxyd (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471). Auch durch Erwärmen des p-tolylschwefelsauren Kaliums mit einer alkal. Kaliumpermanganatlösung und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Säuren (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 705; vgl. HEY., KOE., *B.* **19**, 3304), oder heim Schmelzen der p-Kresoxyessigsäure mit Natron (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151) entsteht p-Oxy-benzoesäure. Bei der Oxydation mit durch Magnesiumcarbonat neutral gehaltener Sulfomonopersäurelösung wird neben amorphen Produkten 4-Methyl-chinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$ (Syst. No. 741) gebildet (BAMBERGER, *B.* **36**, 2030). Mit Kaliumpersulfat in verd. schwefelsaurer Lösung entsteht 2.5-Dioxy-1-methyl-benzol (Toluhydrochinon) (KUMAGAI, WOLFFENSTEIN, *B.* **41**, 298). Durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und Spaltung des zuerst entstehenden Schwefelsäureesters mit Säuren erhält man 3.4-Dioxy-1-methyl-henzol (Chem. Fahr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* 4, 121). — p-Kresol liefert bei der Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff bei 200—230° in Gegenwart von Nickel 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und wenig 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 375; SA., MAILHE, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 556). — Beim Einleiten von Chlor in mit CS_2 übergossenes trocknes p-Kresolnatrium (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2528) oder in eine Lösung von p-Kresol in CCl_4 (ZINCKE, *A.* **328**, 277) unter Kühlung entsteht 2-Chlor-p-kresol. Dieses hildet sich bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf p-Kresol (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 399; PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 217). Beim Einleiten von Chlor in siedendes p-Kresol (CLAUS, RIEMANN, *B.* **16**, 1599), oder beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von p-Kresol in CCl_4 (ZI.), oder aus p-Kresol und 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (M., L.-ZA., *G.* **26** II, 400) erhält man 2.6-Dichlor-p-kresol. Bei der Einw. von überschüssigem Chlor auf eine Lösung von p-Kresol in CCl_4 in Gegenwart von Eisen entsteht 2.3.6-Trichlor-p-kresol; läßt man Chlor (unter Vermeidung jeden Überschusses) auf eine Lösung von p-Kresol in salzsäurehaltigem Eisessig einwirken, so erhält man unter gewissen nicht näher festgestellten Bedingungen 2.3.6-Trichlor-p-kresol und das 2.3.3.5-oder 3.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) (Syst. No. 620) (ZI.). Bei der Einw. von etwas über 1 Mol.-Gew. Brom auf p-Kresolnatrium in CS_2 unter Kühlung entstehen 2-Brom-p-kresol und 2.6-Dibrom-p-kresol (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2530). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine Lösung von p-Kresol in Chloroform erhält man 2-Brom-p-kresol (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 202); mit 2 Mol.-Gew. Brom in Wasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278), in Chloroform (ZI., WIE.) oder in Eisessig in Gegenwart von Eisen (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 374 Anm.) entsteht 2.6-Dibrom-p-kresol; mit 3 Mol.-Gew. Brom in Chloroform in Gegenwart von Eisen bildet sich 2.3.6-Tribrom-p-kresol (ZI., WIE.). Durch Behandlung von p-Kresol mit überschüssigem Brom (vgl. ZI., WIE.), das 1% Aluminium gelöst enthält (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283; vgl. ZI., BUFF, *A.* **341**, 327 Anm.) entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol. Bei weiterer Bromierung von 2.6-Dibrom-p-kresol durch Erhitzen mit etwas über 1 Mol.-Gew. Brom in offenem Gefäß auf 138° his 140° wird 2.6.4¹-Tribrom-p-kresol gebildet (AUWERS, *B.* **36**, 1883); wird 2.3.6-Tribrom-p-kresol durch Erhitzen mit Brom in geschlossenem Rohr auf 100° weiter hromiert, so erhält man bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Brom 2.3.6.4¹-Tetrabrom-p-kresol, mit über-

schüssigem Brom 2.3.5.6.4[1]-Pentabrom-p-kresol (ZI., WIE.; vgl. AUW., *B.* **39**, 3160). Mit überschüssigem Bromwasser liefert p-Kresol das 2.3.3.5- oder 3.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) (Syst. No. 620) (BAUMANN, BRIEGER, *B.* **12**, 804; WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278; vgl. auch ZI., WIE., *A.* **320**, 200). Läßt man p-Kresol oder besser 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol längere Zeit hindurch mit überschüssigem Brom unter Zutritt der Luftfeuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt schließlich unter Abspaltung der Methylgruppe die Bildung von Pentabrom-phenol (AUW., ANSELMINO, *B.* **32**, 3587, 3596). Bei der Einw. von Jod auf p-Kresolnatrium in siedendem Schwefelkohlenstoff (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2533) oder auf eine Lösung von p-Kresol in wäßr.-alkoh. Ammoniak (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 296; vgl. HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4882) bilden sich 2-Jod-p-kresol und 2.6-Dijod-p-kresol. — Beim Nitrieren von p-Kresol erhält man 2-Nitro-p-kresol und 2.6-Dinitro-p-kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* **1876**, 452; STAEDEL, *A.* **217**, 53; FRISCHE, *A.* **224**, 138); daneben entstehen auch Essigsäure und Propionsäure (A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* **14**, 573). Geschwindigkeit der Nitrierung in 95%iger Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **50**, 433. — Beim Erwärmen von p-Kresol mit Schwefelsäure bildet sich p-Kresol-sulfonsäure-(2) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 619). — Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. p-Kresol auf 1 Mol.-Gew. PCl_3 entsteht Tri-p-tolyl-phosphit (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1051). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Kresol mit etwas über 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ wird hauptsächlich Phosphorsäure-p-tolylester-dichlorid gebildet (RAPP, *A.* **224**, 168), während man aus 3 Mol.-Gew. p-Kresol und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ Tri-p-tolyl-phosphat erhält (HEIM, *B.* **16**, 1766; RAPP). Schüttelt man die alkal. Lösung von p-Kresol mit $POCl_3$, so entstehen Tri-p-tolyl-phosphat und Di-p-tolyl-phosphat (isoliert als Amid) (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2374). p-Kresol gibt mit PCl_5 (3 Mol.-Gew. p-Kresol auf 1 Mol.-Gew. PCl_5) beim Erhitzen bis 140° Phosphorsäure-tri-p-tolylester-dichlorid; erhitzt man auf 200—210°, so destilliert p-Chlor-toluol (AUT., GEYER, *B.* **41**, 154, 155; vgl. WOLKOW, *Z.* **1870**, 322). Bei der Einw. von $PSCl_3$ auf alkal. p-Kresollösung entsteht Monothiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid (AUT., HILDEBRAND, *B.* **31**, 1107). p-Kresol liefert beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Chlorammonium auf 330—340° p-Toluidin und p.p-Ditolylamin (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 545; vgl. BUCH, *B.* **17**, 2637). p-Kresol gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel und Alkalien auf höhere Temperaturen einen braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 102897; *C.* **1899** II, 352). Durch Erhitzen von p-Kresol mit $ZnCl_2$ auf 300° erhält man 3.6-Dimethyl-diphenylenoxyd $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_3\\CH_3\cdot C_6H_3\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2370) (BUCH, *B.* **17**, 2638; vgl. SABATIER, MAILHE, *C. r.* **151**, 494). Das Aluminiumsalz des p-Kresols gibt bei der trocknen Destillation p-Kresol, p.p-Ditolyläther und viel 2.7-Dimethyl-xanthen (Syst. No. 2370) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 8)[1]).

p-Kresol liefert beim Erwärmen mit Chloroform und Alkali 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 773), 1[1].1[1]-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 620) (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 468; AUW., KEIL, *B.* **35**, 4211) und Orthoameisensäure-tri-p-tolylester (KEIL bei AUW., HESSENLAND, *A.* **352**, 273 Anm.). Durch mehrtägiges Erhitzen von p-Kresol mit CCl_4 und konz. Natronlauge in geschlossenem Rohr auf 100° entsteht 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (SCHALL, *B.* **12**, 818, 821). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von p-Kresol in CCl_4 erhält man 1[1].1[1].1[1]-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 620) (ZINCKE, SUHL, *B.* **39**, 4152). Läßt man auf die Lösung von p-Kresol in CCl_4 Brom in Gegenwart von Aluminium einwirken und erhitzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure, so bildet sich Kohlensäure-bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-methyl-phenyl]-ester (ZI., SU.). p-Kresol liefert mit Benzotrichlorid keinen dem Benzaurin analogen Körper, sondern eine farblose ätherartige Verbindung (DOEBNER, SCHRÖTER, *A.* **257**, 75). — Bei der Oxydation eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. p-Kresol und 2 Mol.-Gew. Phenol durch $Na_2Cr_2O_7$ in 32%iger Natronlauge bei 180° unter Druck wird Aurin (Syst. No. 783) gebildet (RUDOLPH, *Z. Ang.* **19**, 384). Beim Erhitzen von p-Kresol mit 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid entstehen 2-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-p-kresol und 2.6-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-kresol (AUW., RIETZ, *B.* **38**, 3304). — p-Kresol gibt mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in verd. Natronlauge 6-Oxy-3-methyl-benzylalkohol (MANASSE, *B.* **27**, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 226; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96) und 2.1[1].3[1]-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol; dieses entsteht als einziges Produkt bei der Verwendung von 2 Mol.-Gew. Formaldehyd (AUW., *B.* **40**, 2531; ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2540). Durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes wird 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd gebildet (GEIGY, D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Mit Piperidin und Formaldehyd in wäßr. Alkohol erhält man 2-Piperidinomethyl-p-kresol (Syst. No. 3038) (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **44**, 279; AUW.,

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von MÖHLAU (*B.* **49**, 169) und von RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 38), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienen sind.

DOMBROWSKI, *A.* **344**, 285; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 100). Beim Erhitzen von p-Kresol mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ auf 105—110° entsteht Kresolaurin (Syst. No. 783) (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 275). — Leitet man Chlorwasserstoff in ein Gemisch von p-Kresol mit wasserfreier Blausäure und Benzol, das vorher in Kältemischung mit $AlCl_3$ versetzt wurde, und zersetzt das Reaktionsprodukt mit salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man in geringer Menge 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (GATTERMANN, *A.* **357**, 322). p-Kresol gibt bei der Einw. von Acetylchlorid (FUCHS, *B.* **2**, 626; ORNDORFF, *Am.* **10**, 371) oder von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356) p-Tolylacetat. Geschwindigkeit der Esterifizierung des p-Kresols mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 222; mit Essigsäureanhydrid: PANOW, *Ж.* **35**, 95; *C.* **1903** I, 1129. p-Kresolnatrium liefert beim Erhitzen mit CO_2 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 622; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 454; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 203). p-Kresol bildet mit Harnstoff (KREMANN, *M.* **29**, 1127) und mit Anilin (KR., *M.* **27**, 95) äquimolekulare Additionsverbindungen. — Beim Erhitzen von p-Kresol mit Anilin und $ZnCl_2$ oder $SbCl_3$ auf 300° bzw. 260° wird Phenyl-p-tolyl-amin gebildet (BUCH, *B.* **17**, 2636; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2345). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf p-Kresol in alkal. Lösung entsteht 2-Benzolazo-p-kresol (Syst. No. 2113) (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 352; vgl. MAZZARA, *G.* **9**, 424; *J.* **1879**, 465; LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* **17**, 130, 877). Zur Kuppelung mit Diazoniumverbindungen vgl. auch: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 144759, 151279; *C.* **1903** II, 1039; **1904** I, 1430; SCHULTZ, ICHENHÄUSER, *J. pr.* [2] **77**, 104.

p-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zu 73—76,5% verbrannt; der unverbrannte Teil geht größtenteils an Schwefelsäure, in kleinerer Menge an Glykuronsäure gebunden in den Harn über (JONESCU, *Bio. Z.* **1**, 399; *C.* **1906** II, 1510; vgl. BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 247); ein geringer Teil erscheint im Harn als p-Oxy-benzoesäure (BAU., *H.* **3**, 251; PREUSSE, *H.* **5**, 58). Zur Giftwirkung des p-Kresols vgl.: GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 149; GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 445; K. TOLLENS, *A. Pth.* **52**, 220; WANDEL, *A. Pth.* **56**, 166; vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 563. Giftwirkung gegen Pflanzen: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76**, 362 [1898]. Zur desinfizierenden Wirkung vgl.: FRÄNKEL, *C.* **1889** II, 459; SEYBOLD, *C.* **1899** I, 440; C. FISCHER, KOSKE, *C.* **1903** I, 984; RAPP, *C.* **1907** II, 717; *C.* **1909** II, 2206; MC BRYDE, *C.* **1907** II, 1435; BLYTH, GOODBAN, *C.* **1908** I, 661; SCHNEIDER, *C.* **1909** I, 662. Zur Verwendung als Desinfektionsmittel im Gemisch mit den isomeren Kresolen s. auch S. 349.

Die wäßr. Lösung des p-Kresols gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (BARTH, *A.* **154**, 358; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770). Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Über Farbenreaktionen zur Unterscheidung des p-Kresols von Phenol und von o- und m-Kresol vgl. auch ARNOLD, WERNER, *C.* **1905** II, 1833. — Mikrochemischer Nachweis des p-Kresols: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg-Leipzig 1895], S. 16.

Trennung des p-Kresols von den anderen Phenolen des Harns: Man erwärmt das durch Destillation des stark angesäuerten Harns erhaltene Phenolgemisch mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure 1 Stde. lang auf dem Wasserbade, löst die gebildeten Sulfonsäuren in Wasser, neutralisiert mit Baryt und versetzt die vom $BaSO_4$ abfiltrierte stark konz. Lösung der Bariumsalze mit überschüssigem konz. Barytwasser, wobei nur p-Kresolsulfonsäure als in Barytwasser unlösliches basisches Bariumsalz ausfällt, das man nach 12 Stdn. abfiltriert (BAUMANN, *H.* **6**, 185). — Trennung des p-Kresols von den anderen Phenolen des Steinkohlenteers s. S. 348—349.

Zur quantitativen Bestimmung des p-Kresols mit Brom vgl.: KEPPLER, *Fr.* **33**, 473; DITZ, CEDIVODA, *Z. Ang.* **12**, 874, 897; VAUBEL, *Z. Ang.* **12**, 1031; DITZ, *Z. Ang.* **12**, 1155; **14**, 160; RUSSIO, FORTMANN, *Z. Ang.* **14**, 158. Quantitative Bestimmung (Titrierung) des p-Kresols mit NaOI: KOSSLER, PENNY, *H.* **17**, 129.

Verbindung $C_7H_8O + H_3PO_4$. *B.* Durch Lösen von p-Kresol in Phosphorsäure (D: 1,75—1,76) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355). — Krystallinische Masse.

Salze des p-Kresols. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OK + 3\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. F: 146—147° (GENTSCH, D. R. P. 156761, 157616; *C.* **1905** I, 313). — Bariumsalz. Löslich in 3¼ Tln. Wasser von 100° (RIEHM, D. R. P. 53307; *Frdl.* **2**, 10). — $Al(C_7H_7O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **39**, 9; **41**, 8). Verhalten bei der trocknen Destillation s. S. 391.

Funktionelle Derivate des p-Kresols.

4-Methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-p-tolyl-äther, Methyl-p-kresyl-äther $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *V.* Im Canangaöl (Syst. No. 4728) (REYCHLER, *Bl.* [3] **13**, 141) bezw. Ylang-Ylang-Öl (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 142859; *C.* **1903** II, 272). — *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit Methyljodid und gepulvertem Ätzkali (PINETTE, *A.* **243**, 32,

44), oder von p-Kresolkalium mit Methyljodid und etwas Methylalkohol (KÖRNER, *J.* **1867**, 682). Durch Überleiten von Methylchlorid über trocknes p-Kresolnatrium, welches in einem Rohr auf 190—200° erhitzt wird (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 107). Bei anhaltendem Kochen von p-Methoxy-benzylalkohol mit alkoh. Kali (CANNIZZARO, KÖRNER, *G.* **2**, 67; *J.* **1872**, 387). Durch Diazotieren von p-Toluidin und Zersetzung des entstandenen p-Toluoldiazoniumsulfats mit Methylalkohol (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 536; ALLEMAN, *Am.* **31**, 25). Bei der Zersetzung des Anethols $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ durch Hitze (ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 863). In kleiner Menge bei der Destillation des „Anisoins" $(C_{10}H_{12}O)_x$ (s. bei Anethol, Syst. No. 534) (O., M., *Am.* **23**, 198). — Flüssig. Kp_{760}: 176,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1187), 175,0° (korr.) (PINETTE, *A.* **243**, 44; vgl. ZANDER, *A.* **214**, 138), 174,5° (korr.) (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 532); $Kp_{762,3}$: 175,5° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 561). D_4^0: 0,9868 (PI.); D_4^4: 0,9844; D_{15}^{15}: 0,9757; D_{25}^{25}: 0,9689 (PE., *Soc.* **69**, 1187); $D_4^{175,5}$: 0,8236 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 561). Ausdehnung: PI. Phosphorescenz der in flüssiger Luft erstarrten alkoh. Lösung nach der Belichtung durch eine Quecksilberlampe: DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 318. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1240. Dielektrizitätskonstante: PHILIP, HAYNES, *Soc.* **87**, 1003. — Methyl-p-tolyl-äther liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Anissäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 444, 683). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (ALL., *Am.* **31**, 27). Mit SO_2 und $AlCl_3$ entstehen 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) und Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 758).

4-Äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-p-tolyl-äther, Äthyl-p-kresyl-äther $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Kresolkalium und Äthyljodid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 619; FUCHS, *B.* **2**, 624). Aus p-Kresol, Äthylbromid und Natriumäthylat in siedender alkoh. Lösung (AUTHENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4102). Beim Erwärmen von p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot SO_3K$ (Syst. No. 1691) mit Äthylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 883). — Flüssig. Kp: 186—188° (E., L.), 189,9° (PINETTE, *A.* **243**, 44). D^0: 0,8744 (FUCHS); D_0^0: 0,9662 (PI.). Ausdehnung: PI. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1213,12 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 25). — Gibt beim gelinden Erwärmen mit PCl_5 ein Gemisch der Äthyläther von 2-Chlor-p-kresol und 2.6-Dichlor-p-kresol, mit PBr_5 den Äthyläther des 2-Brom-p-kresols (AUTH., MÜ.).

[β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther $C_9H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen von 100 g p-Kresol mit 500—600 g Äthylenbromid und einer Lösung von 21 g Natrium in 250 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade (SCHREIBER, *B.* **24**, 190). — Krystallmasse. F: 40°; Kp: 254—255°; leicht löslich in Alkohol usw. (SCH.). — Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Braunstein und Schwefelsäure in p-[β-Brom-äthoxy]-benzoesäure über (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 213593; *C.* **1909** II, 1097). Beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol entsteht Äthylenglykol-methyl-p-tolyl-äther (SCH.). Beim Erwärmen mit KCN in wäßr. Alkohol oder mit Dimethylanilin bildet sich Äthylenglykol-di-p-tolyläther (SCH.).

Propyl-p-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol mit Propyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 44). — Kp: 210,4°. D_0^0: 0,9497. Ausdehnung: PI.

[γ-Chlor-propyl]-p-tolyl-äther $C_{10}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben Trimethylenglykol-di-p-tolyläther bei 3-stdg. Kochen einer Lösung von 10,6 g Natrium in 120 ccm Alkohol mit 50 g p-Kresol und 82 g 3-Chlor-1-brom-propan (BLANK, *B.* **25**, 3045). — Öl. Kp_{754}: 252—260°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat und Malonester [γ-p-Kresoxy-propyl]-malonester.

Butyl-p-tolyl-äther $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol mit Butyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 45). — Kp: 229,5°. D_0^0: 0,9419. Ausdehnung: PI.

p-Tolyläther des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Amyl-p-tolyl-äther** $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresolnatrium mit akt. Amyljodid auf etwa 145° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 138). — Kp: 210—230°. D^{17}: 0,9408. n_D^{19}: 1,5069. $[\alpha]_D^{19}$: +4,26°.

n-Heptyl-p-tolyl-äther $C_{14}H_{22}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol mit n-Heptyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 45). — Kp: 283,3°. D_0^0: 0,9228. Ausdehnung: PI.

n-Octyl-p-tolyl-äther $C_{15}H_{24}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol mit n-Octyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (PINETTE, *A.* **243**, 32, 46). — Kp: 298°. D_0^0: 0,9199. Ausdehnung: PI.

Allyl-p-tolyl-äther $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus p-Kresol, alkoh. Natriumäthylatlösung und Allyljodid (PERKIN, *Soc.* **69**, 1226). — Kp_{760}: 214,5° (korr.). D_4^4: 0,9817; D_{15}^{15}: 0,9728; D_{25}^{25}: 0,9662. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1247.

Phenyl-p-tolyl-äther, 4-Methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol mit Brombenzol und Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupfer auf 200° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 88). — Farbloses Öl. $Kp_{745,5}$: 277—278° (korr.).

[2-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther, 2′-Nitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Brom-nitrobenzol und p-Kresolkalium bei 125—130° (COOK, HILLYER, *Am.* **24**, 526). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 49°. Kp_{25}: 220°. Nicht flüchtig mit Dampf.

2′.x-Dinitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)_2$. B. 2′-Nitro-4-methyl-diphenyläther wird mit konz. Salpetersäure erwärmt (COOK, *Am. Soc.* **25**, 64). — Lichtgelbe, am Lichte sich bräunende Krystalle. F: 100°.

2′-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. B. Aus 2′-Nitro-4-methyl-diphenyläther durch Lösen in konz. Schwefelsäure (COOK, *Am. Soc.* **23**, 812). — Rötlichbraune hygroskopische Krystalle von schwach bitterem Geschmack. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. 1000 Tle. Wasser lösen bei 31° 98 Tle. Die wäßr. Lösung ist intensiv gelb gefärbt. — $Ba(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 5H_2O$. Gelblichbraune warzenförmige Massen. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Methyl- und Äthylalkohol. 1000 Tle. Wasser lösen bei 80° 691 Tle., bei 27° 147 Tle.

[4-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther, 4′-Nitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Kresolkalium und p-Chlor-nitrobenzol (HAEUSSERMANN, SCHMIDT, B. **34**, 3770) oder p-Brom-nitrobenzol (COOK, *Am. Soc.* **25**, 61). — Weiße Krystalle (H., SCH.); schwefelgelbe, am Licht sich bräunende Krystalle (aus Alkohol) (C.). F: 69° (H., SCH.), 66° (C.). Kp_{25}: 225° (C.). — Wird bei der Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung vollkommen zersetzt (C.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-alkal. Lösung entsteht p-Azoxy-phenol-di-p-tolyläther $CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 2212), in salzsaurer Suspension bildet sich [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-äther (H., SCH.).

4′.x-Dinitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)_2$. B. Durch Erwärmen von 4′-Nitro-4-methyl-diphenyläther mit konz. Salpetersäure (COOK, *Am. Soc.* **25**, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

4′.x.x.x.x.x-Hexanitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_6O_{13}N_6 = C_{12}H_3O(CH_3)(NO_2)_6$. B. 4′-Nitro-4-methyl-diphenyläther wird 3/4 Stdn. mit konz. Salpetersäure gekocht (COOK, *Am. Soc.* **25**, 64). — Lichtgelbe Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Benzol, Äther, Eisessig, schwer löslich in Wasser.

4′-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_6NS = C_{12}H_7O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4′-Nitro-4-methyl-diphenyläther (COOK, *Am. Soc.* **25**, 61). — Lichtgelbe Nadeln (aus heißem Wasser), die sich in feuchtem Zustande an der Luft bräunen. F: 102°. — $NaC_{13}H_{10}O_6NS + 3\frac{1}{2}H_2O$. Federige Krystalle. Löslich in Alkohol. 1000 Tle. Wasser lösen bei 20° 62 Tle. — $Ba(C_{13}H_{10}O_6NS)_2 + 2H_2O$. Lichtgelbe Warzen (aus heißem Wasser). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 20,8, bei Wasserbadtemperatur 128,6 Tle. Verliert bei 100° 1 Molekül H_2O, wird dabei schwefelgelb und hygroskopisch und zieht an der Luft wieder die gleiche Menge Wasser an; wird bei 168° unter Verlust von $2H_2O$ weiß und ist dann nicht mehr hygroskopisch.

p.p-Ditolyläther, p.p-Dikresyläther, 4.4′-Dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Entsteht neben p-Kresol und 2.7-Dimethyl-xanthen[1]) bei der Destillation von p-Kresolaluminium (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 9). — Prismen. F: 50°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Äthylenglykol-methyl-p-tolyl-äther, α-Methoxy-β-p-kresoxy-äthan $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstdg. Kochen von [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther mit Natriummethylat und Methylalkohol (SCHREIBER, B. **24**, 195). — Öl. Kp: 230°.

Äthylenglykol-äthyl-p-tolyl-äther, α-Äthoxy-β-p-kresoxy-äthan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6 g [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther mit 25 ccm 25%/igem alkoh. Kali (SCHREIBER, *B.* **24**, 195). — Öl. Kp: 243—244°.

Äthylenglykol-phenyl-p-tolyl-äther, α-Phenoxy-β-p-kresoxy-äthan $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther mit 3 g Phenol und einer alkoh. Lösung von 0,7 g Natrium auf dem Wasserbade (SCHREIBER, *B.* **24**, 196). — Blätter (aus Alkohol). F: 99°.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 391.

Äthylenglykol-di-p-tolyläther, α.β-Di-p-kresoxy-äthan $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresolkalium und Äthylenbromid (FUCHS, *B.* **2**, 625). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther mit einer konz. wäßr. Lösung von KCN oder aus [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther und Dimethylanilin bei 100° (SCHREIBER, *B.* **24**, 196). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 134,6°; Kp: 297° (F.). Wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol (F.).

Trimethylenglykol-di-p-tolyläther, α.γ-Di-p-kresoxy-propan $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben [γ-Chlor-propyl]-p-tolyl-äther bei 3-stdg. Kochen einer Lösung von 10,6 g Natrium in 120 ccm Alkohol mit 50 g p-Kresol und 82 g 3-Chlor-1-brom-propan (BLANK, *B.* **25**, 3045). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Siedet oberhalb 300°.

β-Chlor-trimethylenglykol-phenyl-p-tolyl-äther, β-Chlor-α-phenoxy-γ-p-kresoxy-propan $C_{16}H_{17}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glycerin-α-phenyl-α'-p-tolyl-äther und PCl_5 (BOYD, *Soc.* **79**, 1226). — Platten (aus Ligroin). F: 60°.

β-Chlor-trimethylenglykol-di-p-tolyläther, β-Chlor-α.γ-di-p-kresoxy-propan $C_{17}H_{19}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther und PCl_5 (BOYD, *Soc.* **79**, 1226). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Ligroin). F: 70°.

Glycerin-mono-p-tolyläther, Dioxy-p-kresoxy-propan $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus p-Kresol, Glycerin und Natriumacetat im Leuchtgasstrom bei 200—210° (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 955). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 73—74°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

Glycerin-α-phenyl-α'-p-tolyl-äther, β-Oxy-α-phenoxy-γ-p-kresoxy-propan $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Kresol, Natriumäthylat und Glycid-phenyläther $\overline{CH_2 \cdot O \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2380) durch Erhitzen in alkoh. Lösung (BOYD, *Soc.* **79**, 1225). — Blättchen (aus Alkohol). F: 73,5—76°. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt.

Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther, β-Oxy-α.γ-di-p-kresoxy-propan $C_{17}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Kresol mit einer alkoh. Lösung von Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und Natriumäthylat (LINDEMAN, *B.* **24**, 2148; BOYD, *Soc.* **79**, 1226; vgl. BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 839). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (L.). — Liefert durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_3 und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser Phosphorigsäure-mono-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-ester (BOYD, *Soc.* **79**, 1227). Wendet man nur ½ Mol.-Gew. PCl_3 an, so erhält man Phosphorigsäure-bis-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-ester (BOYD, *Soc.* **83**, 1140). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_5 entsteht β-Chlor-trimethylenglykol-di-p-tolyl-äther (BOYD, *Soc.* **79**, 1226).

Glycerin-α-phenyläther-α'-p-tolyläther-β-phosphit, Phosphorigsäure-mono-[β-phenoxy-β'-p-kresoxy-isopropyl]-ester $C_{16}H_{19}O_5P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot PO_2H_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 20 g Glycerin-α-phenyl-α'-p-tolyl-äther durch Erhitzen mit 16 g PCl_3 und Eingießen des Produktes in Wasser (BOYD, *Soc.* **79**, 1226). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 106—107°. — **Ammoniumsalz.** Seidige Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser.

Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther-β-phosphit, Phosphorigsäure-mono-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-ester $C_{17}H_{21}O_5P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot PO_2H_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_3 und Behandlung des Produktes mit Wasser (BOYD, *Soc.* **79**, 1227). — Krystalle (aus Äthylacetat). F: 111—112°.

Phosphorigsäure-bis-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-ester $C_{34}H_{39}O_7P = [(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O]_2P \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Ammoniak (BOYD, *Soc.* **83**, 1140). — Platten (aus Alkohol). F: 81—82°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Petroläther.

Formaldehyd-methyl-p-tolyl-acetal, Methylenglykol-methyl-p-tolyl-äther, Methoxymethyl-p-tolyl-äther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresolnatrium und Chlordimethyläther in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 207—208°. $D^{?}$: 1,0182.

Formaldehyd-äthyl-p-tolyl-acetal, Methylenglykol-äthyl-p-tolyl-äther, Äthoxymethyl-p-tolyl-äther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Kresolkalium und

Chlormethyl-äthyl-äther in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp: 218—220°. $D^{21,5}$: 0,9938.

Formaldehyd-di-p-tolylacetal, Methylenglykol-di-p-tolyläther, Methylen-di-p-tolyläther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und p-Kresolnatrium bei 120—130° (ARNHOLD, *A.* **240**, 202). — F: 40,2°. Siedet oberhalb 360°. D^{50}: 1,034.

Acetaldehyd-di-p-tolylacetal, α.α-Di-p-kresoxy-äthan, Äthyliden-di-p-tolyläther $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Kresol, 2 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Lösung und 1 Mol.-Gew. 1.1-Dichlor-äthan + Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (FOSSE, ETTLINGER, *C. r.* **130**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 518). — F: 15—17°. Kp_{27}: 200—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Riecht schwach kreosotartig.

Trichloracetaldehyd-mono-p-tolylacetal, [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-p-tolyläther, Chloral-p-kresolat $C_9H_9O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus p-Kresol und Chloral (MAZZARA, *G.* **13**, 272). — Nadeln. F: 52—56°.

Glykolaldehyd-p-tolyläther, p-Kresoxyacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation des Hydrates (s. u.) unter vermindertem Druck (HESSE, *B.* **30**, 1440; STOERMER, *B.* **30**, 1704). — Öl. Riecht süßlich-aromatisch (ST.). Kp_{27}: 126° (ST.); Kp_{50}: 175° (H.). Zieht an der Luft Wasser an und erstarrt bald wieder zum Hydrat (ST.).

Glykolaldehyd-p-tolyläther-hydrat, p-Kresoxyacetaldehyd-hydrat $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit verd. Schwefelsäure (H., *B.* **30**, 1440; ST., *B.* **30**, 1704). — Nadeln (aus Wasser). Riecht durchdringend aromatisch (H.). F: 65° (H.), 58° (ST.). Leicht löslich (H.).

Glykolaldehyd-p-tolyläther-diäthylacetal, p-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von p-Kresol, Chloracetal $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 180—200° (HESSE, *B.* **30**, 1439; STOERMER, *B.* **30**, 1704; *A.* **312**, 276). — Öl. Kp: 262—263° (H.), 270° (nicht ganz ohne Zersetzung); Kp_{20}: 157—158° (ST.). Flüchtig mit Wasserdampf (H.). D^{22}: 0,9959 (ST.). — Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und Eisessig oder mit wasserfreier Oxalsäure 5-Methyl-cumaron (O = 1) (Syst. No. 2367) (ST.).

Glykolaldehyd-p-tolyläther-oxim, p-Kresoxyacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Stehenlassen einer wäßr. Lösung des p-Kresoxyacetaldehydhydrats mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (HESSE, *B.* **30**, 1440). — Feine Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol, Äther, Ligroin und Petroläther). F: 99° (STOERMER, *B.* **30**, 1704; *A.* **312**, 277), 98° (H., *B.* **31**, 601 Anm.).

Glykolaldehyd-p-tolyläther-semicarbazon, p-Kresoxyacetaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. p-Kresoxyacetaldehyd-hydrat-Lösung mit essigsaurem Semicarbazid (STOERMER, *B.* **30**, 1704; *A.* **312**, 277). — Nadeln. F: 177°.

[α-Oxy-propionaldehyd]-p-tolyläther, α-p-Kresoxy-propionaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Kp_{13}: 109—111° (STOERMER, *A.* **312**, 286; vgl. KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 30).

[α-Oxy-propionaldehyd]-p-tolyläther-diäthylacetal, α-p-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Kp: 272° (ST., *A.* **312**, 286; vgl. KISSEL).

[α-Oxy-propionaldehyd]-p-tolyläther-oxim, α-p-Kresoxy-propionaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. F: 90—91° (ST., *A.* **312**, 286; vgl. KISSEL).

[α-Oxy-propionaldehyd]-p-tolyläther-semicarbazon, α-p-Kresoxy-propionaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 152° (ST., *A.* **312**, 286; vgl. KISSEL).

Acetol-p-tolyläther, Acetonyl-p-tolyl-äther, p-Kresoxyaceton $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus trocknem p-Kresolnatrium mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloraceton in Benzol (STOERMER, *A.* 312, 289; vgl. HERMES, Dissertation [Rostock 1901], S. 15). — Kp: 255°.

p-Kresoxyaceton-oxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. F: 62° (ST.; vgl. HERMES).

p-Kresoxyaceton-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 187° (ST.; vgl. HERMES).

p-Tolyl-d-glykosid, p-Kresol-glykosid $C_{13}H_{18}O_6 =$ $CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Brücke: —O— zwischen dem ersten und vierten CH). *B.* 36 g β-Acetochlor-d-glykose

(Bd. II, S. 161), 11 g p-Kresol und 6 g KOH, in absol. Alkohol gelöst, werden 1 Tag in Eis und 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (RYAN, *Soc.* **75**, 1056). — Nadeln. F: 175—177°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser. — Wird von Emulsin hydrolysiert.

Orthoameisensäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-orthoformiat $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3CH$. *B.* Bei der Einw. von Chloroform und KOH auf p-Kresol, neben anderen Produkten (KEIL bei AUWERS, HESSENLAND, *A.* **352**, 273 Anm. 2). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Benzol, leicht in Äther und Chloroform. — Wird durch Kochen mit Laugen nicht verändert; mit verd. Schwefelsäure erfolgt Verseifung zu p-Kresol und Ameisensäure.

Essigsäure-p-tolylester, p-Tolylacetat, p-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf p-Kresol bzw. p-Kresolkalium (FUCHS, *B.* **2**, 626; ORNDORFF, *Am.* **10**, 371). Aus p-Kresol und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356). In geringer Menge durch Erhitzen von p-Toluoldiazoniumsulfat mit Eisessig (O.). — Farbloses Öl. Kp: 208—209° (TH., W.); Kp_{734}: 213° (korr.) (O.); Kp_{760}: 212,5° (RASCHIG, Priv.-Mitt.). Flüchtig mit Wasserdampf (O.). D_4^0: 1,0657 (O.); D^{23}: 1,0499 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (O.). n_D^{23}: 1,4991 (G.). — Durch Oxydation von p-Tolylacetat, gelöst in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und konz. Schwefelsäure, mit Chromsäure bei 5—10° entsteht p-Oxy-benzaldehyd-triacetat $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (TH., W.).

Orthoessigsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-orthoacetat $C_{23}H_{24}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3C \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-tägiges Erhitzen von je 3 Mol.-Gew. p-Kresol und NaOH in Wasser mit 1 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot CCl_3$ (HEIBER, *B.* **24**, 3681). — Blättchen (aus Äther-Alkohol). F: 135,5°.

Chloressigsäure-p-tolylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von p-Kresol, Chloressigsäure und Pyridin unter Eiskühlung mit $POCl_3$ und 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (EINHORN, HÜTZ, *Ar.* **240**, 635). Durch Erhitzen von p-Kresol mit Chloracetylchlorid auf 135° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4276). — Krystallblätter. F: 29—30° (E., H.), 32° (FR., FI.). Kp_{45}: 162° (FR., FI.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (FR., FI.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (FR., FI.). — Gibt beim Erhitzen mit gepulvertem $AlCl_3$ auf 140° 2-Chloracetyl-p-kresol.

α-Brom-propionsäure-p-tolylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäurebromid und p-Kresol in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3838). — Kp_{12}: 137° (korr.).

α-Brom-buttersäure-p-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäurebromid und p-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3838). — Kp_{12}: 148,5° (korr.).

α-Brom-isobuttersäure-p-tolylester $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäurebromid und p-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3838). — Pyramiden (aus Ligroin). F: 39°. Kp_{12}: 135,2° (korr.).

α-Brom-isovaleriansäure-p-tolylester $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurebromid und p-Kresol in siedendem Benzol (B., *B.* **39**, 3838). — Kp_{12}: 154,5° (korr.).

Laurinsäure-p-tolylester $C_{19}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Laurinsäurechlorid mit 1 Mol.-Gew. p-Kresol (KRAFFT, BÜRGER, *B.* **17**, 1378). — F: 28°. Kp_{15}: 219,5°.

Myristinsäure-p-tolylester $C_{21}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus Myristinsäurechlorid und p-Kresol (K., B., *B.* **17**, 1379). — F: 39°. Kp_{15}: 239,5°.

Palmitinsäure-p-tolylester $C_{23}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurechlorid und p-Kresol (K., B., *B.* **17**, 1379). — F: 47°. Kp_{15}: 258°.

Stearinsäure-p-tolylester $C_{25}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäurechlorid und p-Kresol (K., B., *B.* **17**, 1380). — F: 54°. Kp_{15}: 276°.

Oxalsäure-mono-p-tolylester, Mono-p-tolyl-oxalat $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das wasserfreie technische Gemisch von m- und p-Kresol mit wasserfreier Oxalsäure und trennt den beim Erkalten auskrystallisierenden Oxalsäure-mono-p-tolylester vom unveränderten m-Kresol (RÜTGERS, D. R. P. 137584; *C.* **1903 I**, 111). — Blättchen. Schmilzt infolge Wassergehalts unscharf; beginnt bei 90° sich zu verändern und zieht sich bei 99° zu einer durchscheinenden Masse zusammen. Sehr leicht löslich in

Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen mit Benzol wirkt der Wassergehalt der Krystalle verseifend.

Oxalsäure-di-p-tolylester, Di-p-tolyl-oxalat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäure und p-Kresol mit Phosphoroxychlorid (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3443). — Blättchen. F: 149°. Leicht löslich.

Bernsteinsäure-di-p-tolylester, Di-p-tolyl-succinat $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäure und p-Kresol mit Phosphoroxychlorid (B., v. H., *B.* **35**, 4080). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Fumarsäure-di-p-tolylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Fumarsäurechlorid und p-Kresol (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* **18**, 1948). — F: 162°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2, 4.4'-Dimethyl-stilben und eine in glänzenden Schuppen krystallisierende, in Alkohol leicht lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 79°, in der vielleicht p-Methyl-zimtsäure-p-tolylester vorliegt.

Kohlensäure-äthylester-p-tolyl-ester, Äthyl-p-tolyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Kresolkalium und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* **13**, 700). Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-p-tolylester mit absol. Äthylalkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 821). — Dünnflüssig. Kp: 245° (B., *B.* **13**, 700); Kp_{30}: 138—140°; D^0: 1,1389; $n_D^{15,7}$: 1,49647 (M.). — Liefert beim mehrstündigen Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° Di-p-tolyl-carbonat und Diäthylcarbonat (B., *B.* **19**, 2268). Bleibt beim Erwärmen mit Alkalien unverändert (B., *B.* **13**, 700).

Kohlensäure-phenylester-p-tolyl-ester, Phenyl-p-tolyl-carbonat $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäurephenylester und p-Kresolnatrium (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 825). — Nadeln. F: 94°.

Kohlensäure-di-p-tolylester, Di-p-tolyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Aus Phosgen und p-Kresolalkali (Höchster Farbw., D. R. P. 206638; *C.* **1909** I, 965). Beim mehrstündigen Erhitzen von Kohlensäure-äthylester-p-tolyl-ester in geschlossenem Rohr auf 300° (BENDER, *B.* **19**, 2268). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (B.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (B.). — Wird durch Alkalien leicht, durch Säuren nur schwer verseift (Höchster Farbw.). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure den Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ester (Höchster Farbw.).

Kohlensäure-p-tolylester-chlorid, Chlorameisensäure-p-tolylester $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Phosgen in Toluol mit einer Lösung von p-Kresol in Natronlauge (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Kp_{30}: 108°.

Kohlensäure-p-tolylester-dipropylamid, N.N-Dipropyl-carbamidsäure-p-tolylester $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Di-p-tolyl-carbonat und 2 Mol.-Gew. Dipropylamin im geschlossenen Rohr bei 170° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 21). — Flüssigkeit. Kp_{19}: 185°.

[Carbo-p-kresoxy]-thiocarbimid, Senfölameisensäure-p-tolylester $C_9H_7O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N : CS$. *B.* Wurde nur in Lösung erhalten beim Stehen von Chlorameisensäure-p-tolylester in Benzol mit NaSCN (DIXON, *Soc.* **89**, 902). — Die Benzollösung liefert mit Anilin Phenylthioallophansäure-p-tolylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Monothiokohlensäure-O.O-di-p-tolylester, Thionkohlensäure-di-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CS$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Kresol in Natronlauge mit Thiophosgen (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 3410). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Äther.

p-Kresoxyessigsäure, p-Tolylätherglykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Kresolnatrium und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* **14**, 923; vgl. HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 492; **112**, 76; *J.* **1859**, 361; **1860**, 315; BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). Beim Kochen der wäßr. p-Kresoxyacetaldehyd-hydrat-Lösung mit Silberoxyd (HESSE, *B.* **30**, 1440). — Nadeln (aus Wasser). F: 135—136° (G.). Leichter löslich in Benzol als o-Kresoxyessigsäure, schwerer als m-Kresoxyessigsäure (LEDERER, D. R. P. 79514; *Frdl.* **4**, 92).

Salze. $NH_4C_9H_9O_3$. Tafeln (FORTE, *G.* **22** II 529). — $LiC_9H_9O_3 + H_2O$. Flitter (F.). — $NaC_9H_9O_3$. Krystallisiert mit $^1/_2 H_2O$ in Prismen und mit 1 H_2O in Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (NAPOLITANO, *G.* **13**, 74). — $KC_9H_9O_3$. Blättchen (F.). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — $AgC_9H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag (GABRIEL, *B.* **14**, 923). — $Mg(C_9H_9O_3)_2 + 4 H_2O$. Prismen (F.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — $Sr(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (F.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Scheidet sich aus heißer wäßr. Lösung in Tafeln, aus kalter Lösung in Prismen ab. Wenig löslich in kaltem Wasser (N.). — $Zn(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (F.). — $Cd(C_9H_9O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blätter (F.). — $Pb(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Tafeln.

Mäßig löslich in Wasser (N.). — $Mn(C_9H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Flitter (F.). — $Co(C_9H_9O_3)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Hellrosafarbene Rosetten (F.). — $Ni(C_9H_9O_3)_2 + 4 H_2O$. Grüne Warzen (F.).

p-Kresoxyessigsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von p-Kresoxyessigsäure (FORTE, *G.* **22** II, 543). — Flüssig. Kp: 257°.

p-Kresoxyessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der p-Kresoxyessigsäure auf 200°, oder durch Kochen des Methylesters mit konz. wäßr. Ammoniak (FORTE, *G.* **22** II, 544). — Tafeln (aus Benzol). F: 126—127°.

p-Kresoxyessigsäure-nitril $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von p-Kresoxyacetaldoxim mit Essigsäureanhydrid (STOERMER, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. F: 40°.

α-p-Kresoxy-propionsäure, p-Tolyläthermilchsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von trocknem p-Kresolnatrium mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 160° und Verseifung des gebildeten Äthylesters (BISCHOFF, *B.* **33**, 1258). Durch Oxydation von α-p-Kresoxy-propionaldehyd mit Silberoxyd (STOERMER, *A.* **312**, 286). — Nadeln. F: 97° (ST.), 100—101° (B.).

α-p-Kresoxy-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{760}: 255—256°; Kp_{33}: 150—151°; D_4^{19}: 1,043 (B., *B.* **33**, 1258).

α-p-Kresoxy-propionsäure-p-tolylester $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-p-tolylester und p-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3839). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. Kp_{15}: 200° (korr.).

α-p-Kresoxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresolnatrium mit α-Brom-buttersäure-äthylester auf 160° und Verseifung des entstandenen Äthylesters (B., *B.* **33**, 1258). — Täfelchen oder Stäbchen (aus Ligroin). F: 63—65°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser.

α-p-Kresoxy-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{743}: 266,5° (B., *B.* **33**, 1258).

α-p-Kresoxy-buttersäure-p-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-p-tolylester und p-Kresolnatrium in siedendem Xylol (B., *B.* **39**, 3839). — Kp_{15}: 203° (korr.).

γ-p-Kresoxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von p-Kresol mit γ-Chlor-buttersäure-nitril in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht das Nitril, welches bei 2-stdg. Erwärmen mit konz. Salzsäure die Säure liefert (SCHLINCK, *B.* **32**, 950). — Blättchen (aus Ligroin). F: 87°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

γ-p-Kresoxy-buttersäure-nitril $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln von bittermandelartigem Geruch. F: 17—18°; Kp: 296—298° (SCHLINCK, *B.* **32**, 949).

α-p-Kresoxy-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit p-Kresolnatrium auf 160° und Verseifung des gebildeten Äthylesters (BISCHOFF, *B.* **33**, 1259). Durch Erwärmen von p-Kresol mit Aceton, Chloroform und Natron (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 586; *G.* **36** II, 337). — Tafeln (aus Ligroin). F: 71—72° (BI.). Schwer löslich in Wasser (BA.), sehr leicht in Äther und Alkohol in der Kälte (BI.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (BA.).

α-p-Kresoxy-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{760}: 254—258°; Kp_{23}: 150°; D^{18}: 1,032 (BI., *B.* **33**, 1259).

α-p-Kresoxy-isobuttersäure-p-tolylester $C_{18}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-p-tolylester und p-Kresolnatrium in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3839). — Kp_{15}: 197° (korr.).

δ-p-Kresoxy-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [γ-p-Kresoxy-propyl]-malonsäure (BLANK, *B.* **25**, 3046). — Krystalle (aus Benzol). F: 96°. Kp: 325°.

δ-p-Kresoxy-n-valeriansäure-amid $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen der δ-p-Kresoxy-n-valeriansäure mit PCl_5 und Eingießen des entstandenen Säurechlorids in verd. Ammoniak (BL., *B.* **25**, 3046). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

α-p-Kresoxy-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit p-Kresolnatrium auf 160° und

Verseifung des gebildeten Äthylesters (BISCHOFF, *B.* **33**, 1260). — Viereckige Tafeln (aus Ligroin). F: 81—82°.

α-p-Kresoxy-isovaleriansäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{760}: 265—271°; Kp_{55}: 145—148° (BI., *B.* **33**, 1259).

α-p-Kresoxy-isovaleriansäure-p-tolylester $C_{19}H_{22}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-p-tolylester und p-Kresolnatrium in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3839). — Sehr dickes Öl. Kp_{15}: 215° (korr.).

[γ-p-Kresoxy-propyl]-malonsäure $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 11-stdg. Kochen von 4,12 g Natrium, gelöst in 66 g absol. Alkohol, mit 28,8 g Malonsäurediäthylester und 33 g [γ-Chlor-propyl]-p-tolyläther; man verseift durch Erhitzen mit alkoh.-wäßr. Kali (BLANK, *B.* **25**, 3045). — Krystalle (aus Wasser). F: 116—119°. — Zerfällt beim Erhitzen in δ-p-Kresoxy-n-valeriansäure und CO_2. — $Ag_2C_{13}H_{14}O_5$.

p-Kresoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chlorfumarsäure-diäthylester und p-Kresolnatrium entsteht der Diäthylester, welcher mit alkoh. Kalilauge verseift wird (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1125; RUH., BAUSOR, *Soc.* **79**, 474). — Gelbe Platten. F: 197° (Zers.); löslich in heißem Wasser (RUH., BAU.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{19}: 191—192°; D_{25}^{25}: 1,1132 (RUH., BED., *Soc.* **77**, 1125).

[β-Amino-äthyl]-p-tolyl-äther, β-p-Kresoxy-äthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt gleiche Teile [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther und Phthalimidkalium auf 220° und spaltet das entstandene [β-p-Kresoxy-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) durch 4-stdg. Erhitzen mit roher Salzsäure auf 170—190° im geschlossenen Rohr, oder man erhitzt die Phthalimidverbindung mit verd. Kalilauge und kocht die gebildete [β-p-Kresoxy-äthyl]-phthalamidsäure mit konz. Salzsäure (SCHREIBER, *B.* **24**, 191). — Öl. Kp_{770}: 242° bis 243°. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$.

Bis-[β-p-kresoxy-äthyl]-amin $C_{18}H_{23}O_2N = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther und alkoh. Ammoniak bei 100° (SCH., *B.* **24**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49—50°. — $C_{18}H_{23}O_2N + HCl$. F: 217°.

[β-p-Kresoxy-äthyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösungen von salzsaurem β-p-Kresoxy-äthylamin und Kaliumcyanat (SCH., *B.* **24**, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

[δ-Amino-butyl]-p-tolyl-äther, δ-p-Kresoxy-butylamin $C_{11}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-p-Kresoxy-buttersäure-nitril (S. 399) mit Natrium und Alkohol (SCHLINCK, *B.* **32**, 950). — Hellgelbes Öl von fäkalartigem Geruch, das an der Luft rasch unter Anziehung von Wasser und CO_2 zu krystallinischen Krusten erstarrt. Kp: 262—271°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Reagiert stark alkalisch. — Liefert beim 10-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° quantitativ δ-Chlor-butylamin. — $2C_{11}H_{17}ON + H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. Beginnt bei 80° zu schmelzen und ist bei 122° völlig zersetzt. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), die sich an der Luft allmählich orangerot färben. F: 151—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol), die sich allmählich dunkelgrün färben. F: 73° (Zers.). — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PCl_4$. Gelbe Prismen.

[ε-Amino-n-amyl]-p-tolyl-äther, ε-p-Kresoxy-n-amylamin $C_{12}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man destilliert δ-p-Kresoxy-n-valeriansäure (S. 399) mit Bleirhodanid und reduziert das gebildete rohe Nitril mit Natrium und absol. Alkohol (BLANK, *B.* **25**, 3046). — $C_{12}H_{19}ON + HCl$. F: 188°. — $2C_{12}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Nädelchen. Schmilzt unter Zers. bei 202°.

Diäthylaminoessigsäure-p-tolylester, Diäthylglycin-p-tolylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-p-tolylester und Diäthylamin (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900** I, 271; E., HÜTZ, *Ar.* **240**, 635). — Farbloses dickes Öl. — $C_{13}H_{19}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 133—134° (E., H.). — Pikrat $C_{13}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 129,5° (E.; E., H.).

Methansulfonsäure-p-tolylester $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot O_2S\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 25 g p-tolylschwefligsaurem Natrium (dargestellt durch Überleiten von SO_2 über p-Kresolnatrium) mit 25 g CH_3I auf 170° (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 251). — Würfel (aus Alkohol). F: 44,5—46°. Siedet nicht unzersetzt bei 295°; Kp_{307}: 260—264°. Sehr schwer löslich in Ligroin.

Schwefelsäure-mono-p-tolylester, p-Tolylschwefelsäure, p-Kresylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *V.* An Kalium gebunden im Pferdeharn (BAUMANN, *B.* **9**, 1389; *H.* **2**, 340; **6**, 187), im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* **77**, 18; vgl. MOOSER, *H.* **63**, 156, 182), im Menschenharn (BRIEGER, *H.* **4**, 204; MO., *H.* **63**, 176). — *B.* p-Tolylschwefelsaures Kalium findet sich im Harn von Hunden, denen p-Kresol eingegeben oder auf die Haut gestrichen wurde (BAU., HERTER, *H.* **1**, 247; BAU., *H.* **3**, 251; JONESCU, *Bio. Z.* **1**, 405; *C.* **1906** II, 1510). Entsteht beim Kochen von p-Kresolkalium mit $K_2S_2O_7$ (BAU., *B.* **9**, 1716). — $KC_7H_7O_4S$. Krystalle. Gleicht ganz dem phenylschwefelsaurem Kalium, ist aber in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich (BAU., *B.* **9**, 1389). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (BAU., *B.* **9**, 1389). Geht bei 140—150° in ein isomeres p-kresol-sulfonsaures Salz über (BAU., *B.* **9**, 1389; **11**, 1911).

Methylphosphinsäure-di-p-tolylester $C_{15}H_{17}O_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2P(O)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von verd. Alkali auf das Additionsprodukt aus Tri-p-tolyl-phosphit und CH_3I (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Flüssig. Kp_{12}: 220—225°.

Phosphorigsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-phosphit $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3P$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. p-Kresol und 1 Mol.-Gew. PCl_3 (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1051). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 250—255° (M., K.). — Reduziert alkoh. $HgCl_2$-Lösung schon in der Kälte (M., K.). Gibt mit Chlor in absol. Äther unter guter Kühlung Phosphorsäure-tri-p-tolylester-dichlorid (s. u.) (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 155). Vereinigt sich mit CH_3I bei 100° zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung, die mit Alkali Methylphosphinsäure-di-p-tolylester liefert (M., K.).

Phosphorsäure-mono-p-tolylester, Mono-p-tolyl-phosphat, Mono-p-tolyl-phosphorsäure $C_7H_9O_4P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 56 g Phosphorsäure-p-tolylester-dichlorid (s. u.) mit 9 g H_2O (RAPP, *A.* **224**, 169). — Blättchen (aus $CHCl_3$). F: 116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert mit konz. Salpetersäure 2-Nitro-p-kresol und 2.6-Dinitro-p-kresol.

Phosphorsäure-monophenylester-mono-p-tolylester, Monophenyl-mono-p-tolyl-phosphat, Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure $C_{13}H_{13}O_4P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PO(O\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid (s. u.) mit 10%iger Natronlauge auf 60° (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 2001). — Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther). F: 54°. Fast unlöslich in Wasser, Petroläther, löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol. — Wird erst durch langes Kochen mit Alkali hydrolysiert.

Phosphorsäure-phenylester-di-p-tolylester, Phenyl-di-p-tolyl-phosphat $C_{20}H_{19}O_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge neben Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und p-Kresolnatrium in Äther (L., K., *Soc.* **95**, 2000, 2002). — Rechtwinklige Tafeln (aus Petroläther). F: 54°. Löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther.

Phosphorsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-phosphat $C_{21}H_{21}O_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. p-Kresol mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (HEIM, *B.* **16**, 1766; RAPP, *A.* **224**, 170). Beim Schütteln von alkal. p-Kresollösungen mit $POCl_3$ (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2374). Durch Einw. von PCl_5 auf p-Kresol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kali (WOLKOW, *Z.* **1870**, 322). Durch Zers. von Phosphorsäure-tri-p-tolylester-dichlorid mit Wasser (AU., GEYER, *B.* **41**, 155). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 76° (R.), 77,5—78° (H., *B.* **16**, 1766). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (R.). — Liefert beim Erhitzen mit KCN p-Tolunitril und p-Kresol (H., *B.* **16**, 1775).

Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid $C_{13}H_{12}O_3ClP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PO(O\cdot C_6H_5)Cl$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und p-Kresolnatrium in Äther (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 2000). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{35}: 244—248°.

Phosphorsäure-p-tolylester-dichlorid $C_7H_7O_2Cl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Kresol mit etwas über 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (RAPP, *A.* **224**, 168). — Bleibt bei —79° flüssig. Kp_{135}: 255°.

Phosphorsäure-tri-p-tolylester-dichlorid $C_{21}H_{21}O_3Cl_2P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PCl_2$. *B.* Man erhitzt 3 Mol.-Gew. p-Kresol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 zunächst auf dem Wasserbade, dann auf 140° (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 154). Aus Tri-p-tolyl-phosphit und Chlor in absol. Äther unter guter Kühlung (A., G.). — Gelbliches Öl. — Zersetzt sich bei 200—210° unter Bildung von p-Chlor-toluol. Gibt mit Wasser Tri-p-tolyl-phosphat. Liefert mit 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol Phosphorsäure-di-p-tolylester-anilid.

Phosphorsäure-di-p-tolylester-amid $C_{14}H_{16}O_3NP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PO\cdot NH_2$. *B.* Man führt das bei der Einw. von $POCl_3$ auf alkal. p-Kresol-Lösungen neben Tri-p-tolyl-phosphat entstehende Di-p-tolyl-phosphat durch Erwärmen mit PCl_5 in das Chlorid über und schüttelt letzteres mit konz. Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2374). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser.

Monothiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid $C_{14}H_{14}O_2ClSP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PSCl$. *B.* Durch Einw. von $PSCl_3$ auf alkal. p-Kresol-Lösungen (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1107). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in Alkohol.

Monothiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-amid $C_{14}H_{16}O_2NSP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PS\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Monothiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1107). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 131°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

Arsenigsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-arsenit $C_{21}H_{21}O_3As = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3As$. *B.* Aus $AsCl_3$ und p-Kresolnatrium in Xylol (FROMM, *B.* **28**, 621). Man erhitzt p-Kresol mit As_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (LANG, MAC KEY, GORTNER, *Soc.* **93**, 1370). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 290° (F.); Kp_{30}: über 360° (L., MAC K., G.). D^{18}: 1,2794 (F.); D: 1,46 (L., MAC K., G.).

Antimonigsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-antimonit $C_{21}H_{21}O_3Sb = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3Sb$. Durch Erhitzen von p-Kresol mit Sb_2O_3 in analoger Weise, wie bei der Bildung von Tri-p-tolyl-arsenit oder beim Erhitzen von p-Kresol mit Sb_2O_3 und Calciumspänen (MAC KEY, *Soc.* **95**, 609). — Dunkelbraune Krystalle. F: 14°. Kp_{30}: 345°. D: 1,495. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Orthokieselsäure-tetra-p-tolylester, Tetra-p-tolyl-orthosilicat $C_{28}H_{28}O_4Si = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_4Si$. *B.* Aus p-Kresol und $SiCl_4$, zuletzt bei Siedetemperatur (HERTKORN, *B.* **18**, 1689). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 69—70°. Kp: 442—445°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 usw.

Orthotitansäure-tetra-p-tolylester, Tetra-p-tolyl-orthotitanat $C_{28}H_{28}O_4Ti = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_4Ti$. *B.* Aus p-Kresol in Petroläther und Titantetrachlorid in geringem Überschuß (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 497). — Braune Krystalle (aus Petroläther + Benzol). Sehr zerfließlich an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther. Schmilzt unter 100°. — Wird durch Wasser, Säuren oder Alkalien verseift.

Substitutionsprodukte des p-Kresols.

2-Chlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 3-Chlor-p-kresol $C_7H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Man diazotiert 2-Chlor-4-amino-toluol und verkocht die Diazoniumverbindung mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156333; *C.* **1904** II, 1672). — *Darst.* Man löst 42,3 g 2-Chlor-4-amino-toluol in 150 g Wasser und 20 g Schwefelsäure, gießt auf 400 g Eis und 20 g Schwefelsäure, diazotiert mit einer wäßr. Lösung von 21 g Natriumnitrit, tropft die Lösung in ein siedendes Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser und treibt das 3-Chlor-p-kresol mit Wasserdampf über (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 367). — Nadeln. F: 55° (B. A. u. S.; U., W.). Kp_{735}: 229° (U., W.); Kp_{760}: 228° (B. A. u. S.). In Wasser merklich löslich (B. A. u. S.), leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (U., W.).

2-Chlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3-chlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4-oxy-1-methyl-benzol mit Dimethylsulfat und 20%iger Natronlauge (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 368). — Flüssig. Kp: 212°.

3-Chlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 2-Chlor-p-kresol $C_7H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in mit CS_2 übergossenes trocknes p-Kresolnatrium (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2528), oder in eine Lösung von p-Kresol in 5 Tln. CCl_4 (ZINCKE, *A.* **328**, 277) unter Kühlung. Aus p-Kresol und 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 399; PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 217). Durch Einw. von PCl_5 auf Äthyl-p-tolyl-äther bei 40° und Erhitzen des entstandenen Äthyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-äthers mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4103). Aus 3-Chlor-4-amino-toluol durch Diazotieren und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in ein auf 145° erhitztes Gemisch aus verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 24). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (SCH., D.). Kp: 195—196° (SCH., D.), 191° (C., N.); Kp_{24}: 98—108° (A., M.). D_0^{25}: 1,2106 (SCH., D.). — 2-Chlor-p-kresol gibt in Eisessig mit Natriumnitrit 6-Chlor-2-nitro-p-kresol (ZINCKE, *A.* **328**, 311). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Salpetersäure (D: 1,4) auf eine Eisessiglösung des 2-Chlor-p-kresols unter Kühlung durch Wasser einwirken läßt (Z., *A.* **328**, 311). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf 2-Chlor-p-kresol entsteht (unter Wanderung der Methyl-

gruppe) Chlor-nitro-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6HCl^5(NO_2)^3(:O)_2^{1.4}$ oder $(CH_3)^2C_6HCl^3(NO_2)^5(:O)_2^{1.4}$ (Syst. No. 671a) (Z., *A.* **328**, 272, 314).

3-Chlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther und SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 227). Aus 2-Chlor-p-kresol-natrium und Methyljodid in geschlossenem Rohr bei 150° (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2529). Durch Diazotieren von 4-Methoxy-3-amino-1-methyl-benzol und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (LIMPACH, *B.* **22**, 350). — Flüssig. Kp: 213—215° (SCH., D.); $Kp_{760,8}$: 215—218° (korr.) (P., O.). D_{21}^{21}: 1,1493 (SCH., D.). — Wird durch Chromsäure und Eisessig (SCH., D.) oder durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (P., O.) zu 3-Chlor-anissäure oxydiert.

3-Chlor-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-äther und PCl_5 bei 40°, neben dem Äthyl-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-äther (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4103). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 233—238°; Kp_{26}: 133—138°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr zu 2-Chlor-p-kresol verseift.

1¹-Chlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-chlormethyl-phenyl]-äther, 4-Methoxy-benzylchlorid, Anisylchlorid $C_8H_9OCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen von Anisalkohol mit Chlorwasserstoff (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* **98**, 191). Aus Anisalkohol und PCl_5 in Äther (KÖNIGS, BERNHART, *B.* **41**, 499 Anm.). — Flüssig.

2.5-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.5-dichlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-4-methoxy-3-amino-toluol (DE VRIES, *C.* **1910** I, 260; *R.* **28**, 398) oder 5-Chlor-4-methoxy-2-amino-toluol (DE VRIES, *R.* **28**, 403) durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferchlorür. — Existiert in zwei Modifikationen: Platten vom Schmelzpunkt 44° oder Nadeln vom Schmelzpunkt 29°. In Gegenwart der hochschmelzenden Modifikation ist die niedrigschmelzende unbeständig. — Kp_{16}: ca. 131°. $D_{21,8}^{21,8}$: 1,2961; $D_4^{21,8}$: 1,2898. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $n_\alpha^{31,8}$: 1,5501; $n_D^{31,8}$: 1,5553; $n_\beta^{31,8}$: 1,5686.

3.5-Dichlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dichlor-p-kresol $C_7H_6OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: BERTOZZI, *G.* **29** II, 36. — *B.* Man leitet Chlor in siedendes p-Kresol, bis eine dickliche Flüssigkeit resultiert (CLAUS, RIEMANN, *B.* **16**, 1599). Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf eine Lösung von p-Kresol in der 5-fachen Menge CCl_4 (ZINCKE, *A.* **328**, 278). Aus p-Kresol und 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 unter Kühlung (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 401). Durch Einw. von PCl_5 auf Äthyl-p-tolyl-äther bei 40° und Verseifung des entstandenen Äthyl-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-äthers mit konz. Salzsäure (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4104). Neben 2.3.6-Trichlor-p-kresol bei der Reduktion von 1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-1-methyl-cyclohexan-on-(4) (Syst. No. 612) mit Zinnchlorür (ZI., *A.* **328**, 278, 279). — Krystallisiert aus heißen konz. Lösungen in Ligroin in langen, durchsichtigen Nadeln, die bei 39° schmelzen; bei langsamem Verdunsten von verd. Ligroinlösungen werden große, durchsichtige triklin pinakoidale (GROTH, MIERS, *B.* 17, 2532; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 369) Prismen vom Schmelzpunkt 42° erhalten, die nach einiger Zeit aber undurchsichtig werden, zerfallen und dann den Schmelzpunkt 39° zeigen (C., R.). Kp_{27}: 130—136° (A., M.). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig (C., R.). 2.6-Dichlor-p-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol.-Ammoniak, bei —15° 2 Mol. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Läßt sich auch durch Erwärmen mit alkoh. Ammoniak in das Ammoniumsalz $NH_4C_7H_5OCl_2$ (s. u.) überführen (Unterschied von 4.6-Dichlor-o-kresol) (C., R.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure leicht zu Oxalsäure oxydiert (C., R.). Geht beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in der Kälte in ein Dichlor-methylchinitrol (s. u.) über; beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure erfolgt weitgehende Oxydation (ZI.). — $NH_4C_7H_5OCl_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 125°; sublimiert unzersetzt; sehr leicht löslich in Wasser (C., R.). — $AgC_7H_5OCl_2$. Gelb; färbt sich rasch grün unter Zersetzung (HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4877, 4879).

Dichlor-methylchinitrol aus 2.6-Dichlor-p-kresol $C_7H_5O_3NCl_2 = \frac{CH_3}{O_2N}{>}C{<}\frac{CH:CCl}{CH:CCl}{>}CO$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf 2.6-Dichlor-p-kresol in Eisessig (ZINCKE, *A.* **328**, 289). — Fast weiße Nädelchen. F: 74—76° (Rotfärbung, Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. In trocknem Zustande sowie in Lösung wenig haltbar. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 2.6-Dichlor-p-kresol. Löst sich allmählich in Alkali mit brauner Farbe und unter Bildung von salpetriger Säure und 2.6-Dichlor-p-kresol. Geht in essigsaurer Lösung allmählich in 2.6-Dichlor-4-methyl-chinol $\frac{CH_3}{HO}{>}C{<}\frac{CH:CCl}{CH:CCl}{>}CO$ (Syst. No. 471) über. Beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht Methylnitrit und eine stickstofffreie Verbindung vom Schmelzpunkt 154—155°.

3.5-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* 35 g 2.6-Dichlor-p-kresol werden mit 11,5 g KOH, gelöst in Methylalkohol, und 28,5 g CH_3I auf dem Wasserbade etwa 5 Stdn. lang erwärmt (BERTOZZI, *G.* **29** II, 37). — Kp: 234°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) 3.5-Dichlor-anissäure.

3.5-Dichlor-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Äthyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-äther beim Erwärmen von Äthyl-p-tolyl-äther mit PCl_5 auf 40° (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4103). — Flüssig. Kp_{25}: 147—154°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2.6-Dichlor-p-kresol.

3.5-Dichlor-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.6-Dichlor-p-kresol (ZINCKE, *A.* **328**, 278). — Blättchen (aus verd. Eisessig). F: 48°.

1¹.1¹-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-dichlormethyl-phenyl]-äther, 4-Methoxy-benzalchlorid, Anisalchlorid $C_8H_8OCl_2 = CHCl_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und PCl_5 in siedendem Äther (H. SCHMIDT, *B.* **41**, 2331). Aus Anisaldehyd und $SOCl_2$ in siedendem Benzol (SCH.). — Krystallmasse. F: ca. 20°; Kp_{13}: 130—132°; Kp_{14}: 134°. Färbt sich beim Aufbewahren infolge Zersetzung dunkel. Wird durch kaltes Wasser oder alkoh. Kalilauge unter Bildung von Anisaldehyd verseift.

2.3.5-Trichlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.6-Trichlor-p-kresol $C_7H_5OCl_3 = CH_3\cdot C_6HCl_3\cdot OH$. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Chlor auf eine Lösung von p-Kresol in CCl_4 bei Gegenwart von Eisen oder bei Einw. von Chlor auf eine Lösung von p-Kresol in salzsäurehaltigem Eisessig (wobei man jeden Chlorüberschuß vermeiden muß) (ZINCKE, *A.* **328**, 279). Bei der Reduktion von Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) $(CH_3)^1C_6HCl_4^{2.3.5.5}(:O)^4$ oder $(CH_3)^1C_6HCl_4^{2.3.5.6}(:O)^4$ (Syst. No. 620) oder, neben 2.6-Dichlor-p-kresol, bei der Reduktion von 1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) (Syst. No. 612) mit Zinnchlorür (Z.). — Nadeln (aus Benzin oder Eisessig), die, wenn aus Eisessig abgeschieden, an der Luft verwittern. F: 66—67°. Löslich in verd. Alkali und Sodalösung. — Wird durch konz. Salpetersäure in der Kälte in Trichlor-methylchinitrol (s. u.) übergeführt; in der Wärme erfolgt heftige Oxydation. Bei der Einw. von Chlor oder unterchloriger Säure auf 2.3.6-Trichlor-p-kresol in Eisessig entsteht Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4).

Trichlor-methylchinitrol aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol $C_7H_4O_3NCl_3 = \begin{matrix}CH_3\\O_2N\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CCl:CCl\\CH:CCl\end{matrix}\!>\!CO$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf 2.3.6-Trichlor-p-kresol in Eisessig (ZINCKE, *A.* **328**, 291). — Fast farblose Kryställchen. F: 70° (Rötung, Gasentwicklung). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig. Wenig beständig sowohl in festem Zustande wie auch in Lösung. — Wird durch $SnCl_2$ in essigsaurer Lösung zu 2.3.6-Trichlor-p-kresol reduziert. Geht in essigsaurer Lösung in der Kälte in Trichlormethylchinol $\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CCl:CCl\\CH:CCl\end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 741) über. Löslich in Alkali unter Braunfärbung und Abspaltung von salpetriger Säure. Beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht Methylnitrit und eine stickstofffreie Verbindung vom Schmelzpunkt 203—204°.

2.3.5-Trichlor-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.6-trichlor-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6HCl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **328**, 281). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 37—38°.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol $C_7H_4OCl_4 = CH_3\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.3.5.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) (Syst. No. 620) durch Reduktion mit $SnCl_2$ (ZINCKE, *A.* **328**, 281; vgl. Z., *B.* **28**, 3121; **34**, 254; *J. pr.* [2] **56**, 157). — Nadeln (aus verd., mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol oder Eisessig, oder aus Benzin + etwas Benzol). F: 190°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Eisessig, weniger in Benzin (Z., *A.* **328**, 282). Leicht löslich in Sodalösung und in Ätzlaugen (Z., *A.* **328**, 282). — Geht beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte in Tetrachlor-methylchinitrol (S. 405), in der Wärme in Chloranil über; verd. Salpetersäure (D: 1,35—1,4) bewirkt beim Kochen Bildung von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol $\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl:CCl\end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 741) (Z., *A.* **328**, 282, 293, 300). Liefert, in Eisessig gelöst, beim Behandeln mit Chlor 2.3.3.5.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) (Z., *A.* **328**, 282, 285). Beim Einleiten von Chlor in auf 150—180° erhitztes 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol erhält man 2.3.5.6.4¹-Pentachlor-p-kresol (Z., BÖTTCHER, *A.* **349**, 101).

Tetrachlor-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_4$ = $\frac{CH_3}{O_2N}$>C<$\frac{CCl:CCl}{CCl:CCl}$>CO [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf eine Lösung von 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol in Eisessig (Zincke, *A.* **326**, 293). — Farblose Prismen von monoklinem Habitus. F: gegen 90° (Rötung, Gasentwicklung). Leicht löslich in Benzol und Äther. — Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol und 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol. Wandelt sich in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Erwärmen in Tetrachlor-methyl-chinol um. Alkali löst ohne Färbung unter Bildung von Nitrit. Beim Erwärmen mit Äthylalkohol entsteht zunächst 2.3.5.6-Tetrachlor-p-benzochinon-methid-(1) CH_2:C<$\frac{CCl:CCl}{CCl:CCl}$>CO (Syst. No. 638), welches beim weiteren Erhitzen mit Äthylalkohol den Äthyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther $HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 556) liefert.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrachlor-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Cl_4 = CH_3\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, *A.* **326**, 282). — Nadeln (aus Benzin), Blättchen (aus verd. Eisessig). F: 112°.

2.3.5.6.1[1]-Pentachlor-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6.4[1]-Pentachlor-p-kresol, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylchlorid $C_7H_3OCl_5 = CH_2Cl\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **39**, 3160. — *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol mit einer gesättigten Lösung von HCl in Eisessig im geschlossenen Rohr bei 100° (Zincke, Böttcher, *A.* **349**, 100). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol durch Einleiten von Chlor bei 150—180° (Z., B.). — Nadeln. F: 145—146°; leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Eisessig und Benzin (Z., B.). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) 2.3.5.6.4[1]-Pentachlor-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) (Z., B.). Beim Schütteln mit warmem verd. Alkali entsteht 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Z., B.). Mit Aceton und Wasser wird 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol erhalten (Z., B.). Mit Methylalkohol entsteht der Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther, mit Natriumacetat und Eisessig der Essigsäure-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-ester (Z., B.). Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält man das Acetat $CH_2Cl\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (s. u.) (Z., B.). Eine Lösung von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylchlorid in Aceton gibt mit wäßr. Kaliumcyanidlösung 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylcyanid (Z., B.).

2.3.5.6.1[1]-Pentachlor-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrachlor-4-chlormethyl-phenyl]-ester $C_9H_5O_2Cl_5 = CH_2Cl\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-benzylchlorid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Zincke, Böttcher, *A.* **349**, 102). — Nadeln (aus Benzin). F: 118—119°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohols.

2-Brom-4-oxy-1-methyl-benzol, 3-Brom-p-kresol $C_7H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot OH$ Krystalle; F: 55—56°; Kp: 245—246°; schwer löslich in Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156333; *C.* **1904** II, 1672).

3-Brom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2-Brom-p-kresol $C_7H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Neben 2.6-Dibrom-p-kresol beim Behandeln von trocknem, in CS_2 verteiltem p-Kresolnatrium mit etwas mehr als der berechneten Menge trocknem Brom (Schall, Dralle, *B.* **17**, 2530). Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Lösung des p-Kresols in der 5—6-fachen Menge Chloroform (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 203). Aus 3-Brom-4-amino-toluol durch Diazotieren und Einleiten von Wasserdampf in die Diazoniumsalzlösung (Cain, Norman, *Soc.* **69**, 24). — Flüssigkeit von unangenehmen, lange anhaftenden Geruche. Erstarrt nicht im Kältegemisch (Sch., D.). Kp: 213—214° (Sch., D.; Störmer, Göhl, *B.* **36**, 2875 Anm. 1), 218—219° (Z., W.). $D_{24,5}^{24,5}$: 1,5468 (Sch., D.). — Gibt in Eisessig mit Natriumnitrit 6-Brom-2-nitro-p-kresol (Z., *A.* **341**, 310; vgl. Z., *J. pr.* [2] **61**, 563). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf eine Eisessig-Lösung von 2-Brom-p-kresol unter Wasserkühlung (Z., *A.* **341**, 310). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf 2-Brom-p-kresol entsteht (unter Wanderung der Methylgruppe) Brom-nitro-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6HBr^5(NO_2)^3(:O)_2^{1.4}$ oder $(CH_3)^2C_6HBr^3(NO_2)^5(:O)_2^{1.4}$ (Syst. No. 671a) (Z., *J. pr.* [2] **63**, 184; *A.* **341**, 310, 313).

3-Brom-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-p-kresol-Natrium mit Methyljodid (Schall, Dralle, *B.* **17**, 2531). — Flüssig. Kp: 225—227°. $D_{24,5}^{24,5}$: 1,4182.

3-Brom-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-äther und PBr_5 auf dem Wasserbade (Autenrieth, Mühlinghaus, *B.* **39**, 4102). — Flüssig. Kp: 239—240°.

[β-Brom-äthyl]-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Brom-p-kresol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Äthylenbromid in alkoh. Lösung, neben wenig Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2874, 2875). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 172—173°. — Mit Natrium in Äther entsteht 5-Methyl-cumaran $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 2366).

Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Neben dem [β-Brom-äthyl]-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Brom-p-kresol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Äthylenbromid in alkoh. Lösung (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2874, 2875). — Nadeln (aus Benzol). F: 156°. Leicht löslich in Benzol, Äther, schwer in Petroläther, sehr wenig in Alkohol.

Orthoessigsäure-tris-[x-brom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{21}O_3Br_3 = (C_7H_6Br \cdot O)_3C \cdot CH_3$. *B.* Aus Orthoessigsäure-tri-p-tolylester und Brom, beide gelöst in Eisessig (HEIBER, *B.* **24**, 3682). — Nadeln (aus Eisessig). F: 160—161°.

2.3.5.6-Tetrachlor-1¹-brom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrachlor-4¹-brom-p-kresol, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid $C_7H_3OCl_4Br = CH_2Br \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3160. — *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 184; Z., HUNKE, *A.* **349**, 89 Anm.). — Nadeln. F: 159—160°; bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung unter Rotfärbung und Abspaltung von HBr ein (Z., W.). Leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin (Z., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure 2.3.5.6-Tetrachlor-4¹-brom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) und Chloranil (Z., W.). Geht bei Einw. von Zink und Salzsäure in äther. Lösung in 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol, beim Kochen mit wäßr. Aceton in 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol über (Z., W.). Gibt mit 5%iger Natronlauge 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Z., H.). Gibt mit Trimethylamin das Betain $O \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$ (Syst. No. 1855), mit Diäthylanilin 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-4'-diäthylamino-diphenylmethan $HO \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1859), mit Pyridin 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl-pyridiniumbromid $C_5H_5N(Br) \cdot CH_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$ (Syst. No. 3051) (Z., H.).

2.3.5.6-Tetrachlor-1¹-brom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrachlor-4-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_5O_2Cl_4Br = CH_2Br \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 192). — Blättchen (aus Benzin). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, schwer in Benzin und Ligroin. — Gebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Diacetat des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohols über.

3.5-Dibrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dibrom-p-kresol $C_7H_6OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von p-Kresol in Eisessig bei Gegenwart von Eisen (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 374 Anm.). Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Lösung von p-Kresol in der 5—6-fachen Menge Chloroform (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 202, 204). Neben 2-Brom-p-kresol beim Behandeln von in CS_2 verteiltem trocknem p-Kresolnatrium mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2532). Aus p-Kresol und 2 Mol.-Gew. Brom in Wasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278). Aus 3.5-Dibrom-4-amino-toluol durch Diazotieren und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in ein auf 135—145° erhitztes Gemisch von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 25). Aus saurem 3.5-Dibrom-1-methyl-benzol-4-diazoniumsulfat bei der Einw. des Sonnenlichtes auf die verdünnt-schwefelsaure Lösung oder beim Erhitzen in 63%iger Schwefelsäure (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55, 56). — Nadeln (aus Benzin). Triklin (GROTH, MIERS, *B.* **17**, 2532; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 370). F: 48—49° (WERNER), 49° (SCH., D.; Z., WI.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., WI.). Löslich in warmer Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge (Z., WI.). 2.6-Dibrom-p-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Ammoniak, bei —15° 2 Mol. Ammoniak, von denen eins bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgegeben wird (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — Liefert beim Verreiben mit Salpetersäure (D: 1,4) (AUWERS, *B.* **35**, 457), oder mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (Z., BUFF, *A.* **341**, 348). Dibrom-methylchinitrol (S. 407). Liefert mit $NaNO_2$ in Eisessig (Z., EMMERICH, *A.* **341**, 311) oder mit Äthylnitrit in Alkohol (TH., EI., *A.* **311**, 374) 6-Brom-2-nitro-p-kresol. 6-Brom-2-nitro-p-kresol entsteht auch beim langsamen Einleiten von nitrosen Dämpfen (aus As_2O_3 und HNO_3) in eine essigsaure Lösung von 2.6-Dibrom-p-kresol bei Zimmertemperatur; leitet man die nitrosen Dämpfe in die Eisessiglösung in einem lebhaften Strom unter Kühlung, so erhält man 2.6-Di-

brom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Au., *B.* **35**, 460). Bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf 2.6-Dibrom-p-kresol bei 138—140° in offenem Gefäß entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Au., *B.* **36**, 1883). — **Farbloses Silbersalz** $AgC_7H_5OBr_2$. *B.* Aus dem frisch gefällten orangefarbenen Silbersalz (s. u.) beim Verreiben mit Wasser oder verd. Alkohol (Hantzsch, Scholtze, *B.* **40**, 4877, 4881). Weißes Pulver. — **Orangefarbenes Silbersalz** $AgC_7H_5OBr_2 + 3$ (oder 1) H_2O. *B.* Aus stark gekühlten verd. alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. 2.6-Dibrom-p-kresol in 1 Mol.-Gew. Natron und von 1 Mol.-Gew. Silbernitrat (Hantzsch, Scholtze, *B.* **40**, 4877, 4880). Orangefarbenes Pulver. Zersetzt sich bei 135°.

Dibrom-methylchinitrol aus 2.6-Dibrom-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2$ = $\frac{CH_3}{O_2N}>C<\frac{CH:CBr}{CH:CBr}>CO$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus 2.6-Dibrom-p-kresol mit Salpetersäure (D: 1,4) (Auwers, *B.* **35**, 457), oder mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (Zincke, Buff, *A.* **341**, 348). — Rein weiße Nadeln in frisch dargestelltem Zustande. Läßt sich in kleinen Mengen aus Benzol krystallisieren (Au.). F: 62—65° (Zers.) (Au.), 62° (Z., B.) An der Luft sehr zersetzlich (Au.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (Z., B.). — $SnCl_2$ in Eisessig reduziert zu 2.6-Dibrom-p-kresol (Z., B.). Beim Liegen unter Wasser, bei der Einw. von Alkali (Au.), oder Methylalkohol (Z., B.) entsteht 6-Brom-2-nitro-p-kresol. Dibrom-methylchinitrol geht beim Stehen mit Eisessig in 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) über (Au.; Z., B.).

3.5-Dibrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.6-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dibrom-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 204). — Prismen. F: 67°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$1^1.1^1$-Dibrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[4-dibrommethyl-phenyl]-ester, p-Acetoxy-benzalbromid $C_9H_8O_2Br_2 = CHBr_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Acetoxy-benzaldehyd und PBr_5 (Richter, *B.* **34**, 4293). — Prismen (aus Ligroin). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Läßt sich durch HBr nicht zu Oxybenzalbromid verseifen, sondern bildet bei der Einw. von HBr in Eisessig p-Oxybenzaldehyd zurück. Brom in Chloroform erzeugt 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (R.).

3 (?)-Chlor-2.5 (?)-dibrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 6 (?)-Chlor-2.5 (?)-dibrom-p-kresol $C_7H_5OClBr_2 = CH_3\cdot C_6HClBr_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Chlor-dibrom-methyl-chinol $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH:CBr}{CBr:CCl}>CO$ (?) (Syst. No. 741) in Eisessig mit $SnCl_2$ (Zincke, Buff, *A.* **341**, 347). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 65°.

3 (?)-Chlor-2.5 (?)-dibrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[6 (?)-chlor-2.5 (?)-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2ClBr_2 = CH_3\cdot C_6HClBr_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 6(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-p-kresol (Zincke, Buff, *A.* **341**, 347). — F: 76°.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol $C_7H_4OCl_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Kochen des 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinols (Syst. No. 741) in Eisessig mit $SnCl_2$ (Zincke, Buff, *A.* **341**, 340). — Nadeln (aus Benzin oder 50%igem Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln sowie in Soda und Alkali. — Gibt mit Brom bei 100° 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylbromid. Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,5) Dichlordibrom-methylchinitrol (s. u.).

Dichlordibrom-methylchinitrol aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = \frac{CH_3}{O_2N}>C<\frac{CCl:CBr}{CBr:CCl}>CO$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,5) (Zincke, Buff, *A.* **341**, 342). — Nädelchen. F: 83—85° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol. — Liefert mit Methylalkohol Methyl-[3.6-dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-äther. Mit alkoh. Salzsäure entsteht hauptsächlich 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[3.6-dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Cl_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Buff, *A.* **341**, 341). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3.5-Dichlor-2.6-dibrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-p-kresol $C_7H_4OCl_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-p-kresol durch Brom in CCl_4 in Gegenwart von Eisen (Zincke, Suhl, *B.* **39**, 4150 Anm. 2). — Nadeln. F: 196°.

Kohlensäure-bis-[2.6-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{15}H_6O_3Cl_4Br_4$ = $(CH_3\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O)_2CO$. *B.* Man kocht die Lösung von 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-p-kresol

in CCl_4 mit Aluminiumchlorid und erhitzt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure (Z., S., *B.* **39**, 4150). — Fast weißes Krystallpulver (aus Tetrachloräthan). Schmilzt oberhalb 275°. Löslich in heißem Anilin, Nitrobenzol und Tetrachloräthan, sonst fast unlöslich. — Wird beim Schmelzen mit Alkalien zu 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-p-kresol verseift. Gibt beim Kochen mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff und 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-p-kresol. Bildet mit Methylanilin die Verbindung $CH_3 \cdot C_6Cl_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1639).

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.6-Tribrom-p-kresol $C_7H_5OBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Durch Bromierung von p-Kresol in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 205). Durch Einleiten von HBr in die essigsaure Lösung des 2.6-Dibrom-4-methyl-chinols (Syst. No. 741) (Auwers, *B.* **35**, 464). — Nadeln (aus Benzin). F: 102° (Z., W.), 96° (Au.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin, sehr wenig in Ligroin; löslich in heißer Sodalösung (Z., W.). Aus der Lösung in konz. Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz aus (Z., W.). — Gibt mit 2 At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr bei 100° 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid, mit einem Überschuß von Brom im geschlossenen Rohr bei 100° 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid (Z., W.). Bei kurzer Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) für sich oder in Eisessig oder Ätherlösung unter Kühlung entsteht Tribrom-methylchinitrol (s. u.) (Z., Buff, *A.* **341**, 344). Salpetersäure in Eisessig führt beim längeren Stehen in 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) über (Z., *J. pr.* [2] **61**, 566; *B.* **34**, 256; Z., Buff, *A.* **341**, 345). Mit Natriumnitrit in Eisessig entsteht 3.6- oder 5.6-Dibrom-2-nitro-p-kresol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., Emmerich, *A.* **341**, 311).

Tribrom-methylchinitrol aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_2N}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CH:CBr}{>}CO$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.3.6-Tribrom-p-kresol in 5 Tln. Eisessig mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (Zincke, Buff, *A.* **341**, 344). — Konnte nicht rein erhalten werden. — Liefert beim Stehen mit Eisessig und Salpetersäure das 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741). Wird durch Übergießen mit Methylalkohol oder Eisessig in 3.6- oder 5.6-Dibrom-2-nitro-p-kresol übergeführt.

2.3.5-Tribrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 205). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72—73° (Auwers, *B.* **35**, 464), 77° (Z., W.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., W.).

3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6.4¹-Tribrom-p-kresol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid $C_7H_5OBr_3 = CH_2Br \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **39**, 3160. — *B.* Beim Hinzufügen von etwas mehr als der berechneten Menge Brom zu 2.6-Dibrom-p-kresol, das auf 138—140° erhitzt wird (Auwers, *B.* **36**, 1883). Aus 2.6-Dibrom-p-kresol in Eisessig durch Einw. von nitrosen Dämpfen (aus As_2O_3 und HNO_3) unter Kühlung, neben 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) (Au., *B.* **35**, 462). Man fügt, anfangs unter Kühlung, zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzylalkohol in Eisessig 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig und erwärmt im Wasserbade bis zur Abscheidung von Krystallen (Auwers, Daecke, *B.* **32**, 3376). — Nadeln (aus Ligroin); Prismen (aus Benzol). F: 149° bis 150° (Au., Dae.). Sehr leicht löslich in kaltem Äther, schwer in kaltem Benzol, Eisessig und Ligroin (Au., Dae.). — Wird von wäßr. Alkalien nicht aufgenommen, aber bei längerer Berührung zersetzt (Au., Dae.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und HBr 2.6-Dibrom-p-kresol (Au., Dae.). Bei der Einw. von wäßr. Aceton entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol, bei der Einw. von Natriumacetat 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylacetat (Au., Dae.). Wird durch Einw. feuchten Brome wahrscheinlich in ein Gemisch von Tribrom- und Tetrabrom-phenol übergeführt (Au., Anselmino, *B.* **32**, 3597). 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid reagiert beim Erwärmen mit Phenolen unter Bildung von Dibromoxybenzylphenolen bezw. Bisdibromoxybenzylphenolen; so entsteht mit p-Kresol bei ca. 100° 4-Oxy-1-methyl-3-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-benzol $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ und 4-Oxy-1-methyl-3.5-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-benzol $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ (Au., Rietz, *B.* **33**, 3302). Liefert mit Methylamin in Benzol Methyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-amin $(HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ (Au., *A.* **344**, 95; Au., Schröter, *A.* **344**, 158). Mit Diisoamylamin in Benzol erhält man Diisoamyl-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-amin $(HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ (Au., Sch., *A.* **344**, 162). Mit Anilin in Äther entsteht [3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-anilin $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (Au., Dombrowski, *B.* **41**, 1053). Mit Dimethylanilin in Benzol entsteht das Hydrobromid des 3.5-Dibrom-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylmethans $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Au., Strecker, *A.* **334**, 338). Mit o-Toluidin in Äther entsteht Dibromoxybenzyl-o-toluidin $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Au., Dom.). m- und p-Toluidin reagieren in Äther wie Anilin, also unter Bildung von Dibromoxybenzal-toluidinen; in Benzollösung gibt p-Toluidin N.N-Bis-dibrom-

oxybenzyl-p-toluidin ($HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Au., Dom.). Die Reaktion mit Benzylamin in Benzol führt zu 3.5-Dibrom-4-oxy-dibenzylamin $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Au., Sch., *A.* **344**, 160). Mit asymm. m-Xylidin, p-Xylidin und Pseudocumidin in Äther entstehen die entsprechenden N-Dibromoxybenzyl-arylamine (Au., Dom.). Mit Piperidin in Benzol entsteht N-Dibrom-oxybenzyl-piperidin (Au., Sch., *A.* **344**, 160), mit Pyridin in Benzol Dibromoxybenzyl-pyridiniumbromid (Au., *B.* **36**, 1884).

3.5.1[1]-Tribrom-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.6-dibrom-4-brommethyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther des 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohols in Eisessig beim Sättigen mit HBr bei Zimmertemperatur (Auwers, *A.* **356**, 126). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Ligroin in der Kälte.

3.5.1[1]-Tribrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.6-dibrom-4-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid mit Acetanhydrid (Auwers, Daecke, *B.* **32**, 3377). — Krystalle. F: 76,5—77,5°. Schwer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, sowie in Ligroin.

3.6-Dichlor-2.5.1[1]-tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 3.6-Dichlor-2.5.4[1]-tribrom-p-kresol, 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylbromid $C_7H_3OCl_2Br_3 = CH_2Br\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **39**, 3160. — *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol mit Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (Zincke, Buff, *A.* **341**, 341). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 166°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol. — Gibt beim Kochen mit Aceton und wenig Wasser 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylalkohol, mit Methylalkohol den Monomethyläther $HO\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_4OBr_4 = CH_3\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, auf p-Kresol (Bodroux, *C. r.* **126**, 1283; Zincke, Buff, *A.* **341**, 327 Anm.). Aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem Brom im Wasserbade am Rückflußkühler (Z., Wiederhold, *A.* **320**, 206), oder durch Bromierung in Gegenwart von $AlBr_3$ (Auwers, *B.* **35**, 464). Aus 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) mit Bromwasserstoff (Au., *B.* **35**, 464). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform oder Eisessig). F: 198° bis 199° (B.), 193—194° (Au.), 196° (Z., W.), 209° (Hantzsch, Scholtze, *B.* **40**, 4882). Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Eisessig, löslich in Alkohol, Benzin, sehr wenig löslich in Ligroin (Z., W.). Löslich in Sodalösung und in verd. Natronlauge (Z., W.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig Tetrabrom-methylchinitrol (s. u.) (Z., Buff, *A.* **341**, 326). Erhitzt man Tetrabrom-p-kresol mit roher Salpetersäure (D: 1,33—1,35), bis völlige Lösung erfolgt und die anfangs rote Lösung heller geworden ist, so erhält man 2.3.6.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) (Z., *B.* **34**, 255; Z., Buff, *A.* **341**, 330). Tetrabrom-p-kresol liefert in Eisessiglösung mit Natriumnitrit 3.5.6-Tribrom-2-nitro-p-kresol (Z., Emmerich, *A.* **341**, 312). Läßt man auf 2.3.6.6-Tetrabrom-p-kresol Brom unter Zutritt der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man Pentabromphenol (Au., Anselmino, *B.* **32**, 3596). — Natriumsalz. Blättchen (Z., W.). — $AgC_7H_3OBr_4$. Farblos (H., Sch.).

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = \frac{CH_3}{O_2N}{>}C{<}\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}{>}CO$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol in Eisessig mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) (Zincke, Buff, *A.* **341**, 327). — Weiße Plättchen. F: ca. 100° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Eisessig. Unlöslich in Alkali. — Gibt mit Eisessig 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol, beim Erhitzen mit alkoh. Chlorwasserstoff 3.5.6-Tribrom-2-nitro-p-kresol. Wird in Eisessig durch $SnCl_2$ zu 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol reduziert; in der gleichen Weise wirken Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig-Bromwasserstoff.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrabrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_3\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 207). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 156°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Benzin.

Kohlensäure-bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{15}H_6O_3Br_8 = (CH_3\cdot C_6Br_4\cdot O)_2CO$. *B.* Man versetzt p-Kresol in CCl_4 mit Brom in Gegenwart von Aluminium und erhitzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (Zincke, Suhl, *B.* **39**, 4151). — Sandiges Pulver. Schmilzt nicht bis 330°. Löslich in heißem Anilin, Nitrobenzol und Tetrachloräthan, sonst kaum löslich.

2.3.5.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.6.4[1]-Tetrabrom-p-kresol, 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid $C_7H_4OBr_4 = CH_2Br\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **39**, 3160. — *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Tribrom-p-kresol mit der berechneten

Menge Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 207). Man gibt zu einer Eisessiglösung des 2-Brom-4-oxy-benzylalkohols unter Kühlung eine Lösung von Brom in Eisessig und erwärmt schließlich gelinde auf dem Wasserbade (AUWERS, STRECKER, *A.* **334**, 330). — Nadeln (aus Benzin oder Ligroin). F: 122° (Z., W.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, löslich in Benzin und Ligroin (Z., W.). Ist in kalten wäßr. Alkalien unlöslich, löst sich aber beim Erwärmen damit unter Zersetzung (Z., W.). — Wird durch Zink und Salzsäure zu 2.3.6-Tribrom-p-kresol reduziert (Z., W.). Gibt mit Dimethylanilin in Benzol das Hydrobromid des 2.3.5-Tribrom-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylmethans $HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (AU., ST.).

2.3.5.1[1]-Tetrabrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.6-tribrom-4-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_6O_2Br_4 = CH_2Br\cdot C_6HBr_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 210). — Nadeln (aus Benzin). F: 116°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzin und Ligroin. — Wird durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig in das Diacetylderivat des 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylalkohols übergeführt.

1[1]-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 4[1]-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-p-kresol, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylchlorid $C_7H_3OClBr_4 = CH_2Cl\cdot C_6Br_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3160. — *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol beim Erhitzen mit 10 Tln. einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 128). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 174°; leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig (Z., B.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht 4[1]-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) (Z., B.).

1[1]-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrabrom-4-chlormethyl-phenyl]-ester $C_9H_5O_2ClBr_4 = CH_2Cl\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylchlorid mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (Z., B., *A.* **343**, 129). — Nadeln. F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat des 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohols.

2.3.5.6.1[1]-Pentabrom-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6.4[1]-Pentabrom-p-kresol, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid $C_7H_3OBr_5 = CH_2Br\cdot C_6Br_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3160. — *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Tribrom-p-kresol mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 212). Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol (Syst. No. 741) mit Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (Z., BUFF, *A.* **341**, 335). Durch Kochen von 4.6.1[1].3[1]-Tetrabrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol mit Brom und wenig Wasser (AU., *B.* **40**, 2534). — Nadeln (aus Eisessig); Blättchen (aus Benzin). F: 182°; leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, Eisessig, Benzol, sehr wenig in Benzin (Z., W.). — Liefert beim Eintragen in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,52) Tetrabrom-p-chinon (Syst. No. 671) (Z., W.). Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) 2.3.5.6.4[1]-Pentabrom-4-methyl-chinol $\overset{CH_2Br}{HO}>C<\overset{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$ (Syst. No. 741) (Z., W.). Wird durch Zink und Salzsäure in äther. Lösung zu 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol reduziert (Z., W.). Liefert mit wäßr. Aceton 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol (Z., W.). Beim Schütteln mit 5%iger Natronlauge entsteht Oktabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan $HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot C_6Br_4\cdot OH$ (Z., BÖTTCHER, *A.* **343**, 107). Mit alkoh. Natriumsulfhydrat entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylmercaptan $HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot SH$ und das entsprechende Sulfid $(HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2)_2S$ (Z., Bö., *A.* **343**, 117). Mit KNO_2 in wäßr. Aceton entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylnitrit $ON\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_4\cdot OH$ (Z., Bö., *A.* **343**, 115). Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_4\cdot OH$ (Z., W.). Beim Kochen der essigsauren Lösung mit Natriumacetat entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylacetat (Z., W.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetat des 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromids (s. u.) (Z., W.). Beim Schütteln mit wasserfreiem Natriumacetat in Benzol entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-p-benzochinon-methid-(1) $OC<\overset{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C:CH_2$ (Syst. No. 638) (Z., Bö., *A.* **343**, 124). Bei der Einw. von Aceton und Alkali entsteht [2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-aceton $HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Z., Bö., *A.* **343**, 108). Mit Kaliumcyanid in wäßr. Aceton entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylcyanid (Z., Bö., *A.* **343**, 111). Mit Methylamin in Benzol erhält man Methyl-bis-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin (AU., *A.* **344**, 95; AU., SCHRÖTER, *A.* **344**, 164). Mit Anilin in Benzol entsteht N-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-anilin (Z., Bö., *A.* **343**, 111). Mit Diisoamylamin in Benzol entsteht Diisoamyl-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin (AU., SCH.). Analog verläuft die Reaktion mit Benzylamin und mit Piperidin (AU., SCH.).

2.3.5.6.1[1]-Pentabrom-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.3.5.6-tetrabrom-4-brommethyl-phenyl]-ester $C_9H_5O_2Br_5 = CH_2Br\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen

von 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 216). — Blättchen (aus verd. Aceton oder Benzin). F: 171—172°. Leicht löslich in Aceton, Äther, löslich in Eisessig, Alkohol, Benzin. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Diacetat des 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohols.

3-Jod-4-oxy-1-methyl-benzol, 2-Jod-p-kresol $C_7H_7OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot OH$. *B.* Neben 2.6-Dijod-p-kresol beim Eintragen von Jod in eine Lösung von p-Kresol in wäßr.-alkoh. Ammoniak (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 296). Beim Eintragen von Jod in mit CS_2 übergossenes, trocknes p-Kresolnatrium, unter beständigem Sieden (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2533). Beim Schütteln von Jod-Jodkaliumlösung mit einer äther. Lösung von [6-Oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberjodid (Syst. No. 2350) (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2859). — Nadeln (aus Petroläther). F: 35°; Kp_{13}: 117° (DI.). Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar; ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (DI.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (DI.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Protocatechusäure (SCH., DR.)

3-Jod-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-jod-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-p-kresol-Natrium und Methyljodid (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2533). — Flüssig. Kp: 237—238°.

3.5-Dibrom-1¹-jod-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dibrom-4¹-jod-p-kresol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzyljodid $C_7H_5OBr_2I = CH_2I \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von HI in eine auf 80° erwärmte konz. Eisessiglösung der Diacetylverbindung des 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohols (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3380). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Benzol). F: 148—149° (?). Schwer löslich in Ligroin, kaltem Eisessig und Benzol.

3.5-Dibrom-1¹-jod-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.6-dibrom-4-jodmethyl-phenyl]-ester $C_9H_7O_2Br_2I = CH_2I \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Eisessiglösung des Diacetats des 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohols mit HI unter Kühlung (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3381). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

3.5-Dijod-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dijod-p-kresol $C_7H_6OI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von p-Kresol in wäßr.-alkoh. Ammoniak (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 296; vgl. HANTZSCH, SCHOLTZE, *B.* **40**, 4882). Neben 2-Jod-p-kresol beim Eintragen von Jod in eine Suspension von trocknem p-Kresolnatrium in siedendem Schwefelkohlenstoff (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2534). — Täfelchen. F: 61° bis 61,5° (SCHALL, D.), 61,5° (H., SCHO.). Destilliert nicht unzersetzt (SCHALL, D.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Ligroin, leicht in Alkohol (SCHALL, D.). — $AgC_7H_5OI_2$. Farblos (H., SCHO.).

3.5-Dijod-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[2.6-dijod-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dijod-p-kresol mit Acetylchlorid (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2534). — Tafeln (aus Ligroin). F: 62—62,5°.

2-Nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 3-Nitro-p-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Der Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ester (s. u.) entsteht durch Nitrieren des Kohlensäure-di-p-tolylesters mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20°; man verseift den Ester durch Kochen mit Natronlauge oder Sodalösung (Höchster Farbw., D. R. P. 206638; *C.* **1909** I, 965). Man diazotiert 2-Nitro-4-amino-toluol in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ und verkocht die Diazoniumsalzlösung nach Zugabe von verd. Schwefelsäure (KNECHT, *A.* **215**, 87; NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2980). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 77—77,4° (N., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (N., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin, CS_2, leicht in Benzol (K.).

2-Nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Nitro-p-kresol-Kalium und Methyljodid mit etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (KNECHT, *A.* **215**, 88). — Gelbe Prismen. F: 17° (LIMPACH, *B.* **24**, 4140). Kp: 266—267° (KN.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (KN.). — Bei der Nitrierung entsteht der Methyläther des 2.3-Dinitro-p-kresols (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2238).

Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O]_2CO$. *B.* Durch Nitrieren von Kohlensäure-di-p-tolylester mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20° (Höchster Farbw., D. R. P. 206638; *C.* **1909** I, 965). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Unlöslich in Wasser.

3-Nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 2-Nitro-p-kresol $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von p-Kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 452; A. W. HOFMANN, v. MILLER, *B.* 14, 573; STAEDEL, *A.* 217, 53; FRISCHE, *A.* 224, 138). Durch Diazotieren von p-Toluidin in schwefelsaurer Lösung und Kochen der Diazoniumsalzlösung mit Salpetersäure (NOELTING, WILD, *B.* 18, 1339). Man diazotiert p-Toluidin in verd. Schwefelsäure mit einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei 15° und erwärmt dann die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade unter Zugabe von siedender, mäßig verd. Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] 40, 299). Bei der Einw. von Methylalkohol auf p-Toluoldiazoniumnitrat unter vermindertem Druck als Nebenprodukt (CHAMBERLAIN, *Am.* 19, 538, 540). Durch Kochen von 3-Nitro-4-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2983), oder von 3-Nitro-4-acetamino-toluol mit Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 537). — *Darst.* Man löst 100 g p-Kresol in 200 g Benzol und gibt innerhalb einer Stunde unter Umrühren bei ca. 20° 300 g Salpetersäure (aus 1 Tl. roher HNO_3 + 1 Tl. Wasser) hinzu (SCHULTZ, *B.* 40, 4324). Man löst in der Wärme 375 g p-Toluidin in 1900 g Wasser und 465 g 52%iger Salpetersäure, fügt nach dem Erkalten noch 465 g Salpetersäure hinzu, kühlt auf 0° ab, versetzt mit einer Lösung von 243 g $NaNO_2$ in 500 g Wasser, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll, und läßt 2 Stdn. stehen. Man erhitzt dann einen kleinen Teil der erhaltenen Lösung in einem geräumigen Kolben bis zur vollständigen Zersetzung und läßt unter beständigem Erhitzen den Rest der Lösung allmählich nachfließen. Das Nitro-p-kresol wird mit Wasserdampf abdestilliert (BRASCH, FREYSS, *B.* 24, 1960; vgl. DE VRIES, *R.* 28, 284). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 32° (CH.), 32,5° (korr.) (DE VR.), 33,5° (WAG.), 33—34° (D.), 34° (UPSON, *Am.* 32, 15), 36,5° (BR., FR.). $Kp_{7,5}$: 114,5°; Kp_{22}: 125° (DE VR.). $D_4^{38,6}$: 1,2399 (DE VR.). Flüchtig mit Alkoholdämpfen (CH.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (WAG.) und in anderen organischen Lösungsmitteln (DE VR.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *B.* 39, 3179. $n_\alpha^{38,6}$: 1,5657; $n_D^{38,6}$: 1,5763 (DE VR.). 2-Nitro-p-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 unter Bildung eines orangefarbenen Salzes, bei —10° ein zweites Mol. NH_3 unter Bildung eines gelben Salzes, welches bei gewöhnlicher Temperatur rasch 1 Mol. NH_3 abspaltet (KORCZYŃSKI, *C.* 1908 II, 2009; 1909 II, 805). — Wird von gewöhnlicher Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur angegriffen (SCH., *B.* 40, 4324); mit rauchender Schwefelsäure entsteht β-Acetyl-acrylsäure (SCH., LOEW, *B.* 42, 577).

Lithiumsalz. Orangefarben (KORCZYŃSKI, *B.* 42, 172). — $NaC_7H_6O_3N$. Dunkelrote Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol (WAG., *B.* 7, 1269; DE VRIES, *R.* 28, 286). — $KC_7H_6O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Hellrote Nadeln (K.). — Rubidiumsalz. Dunkelrote Nadeln (K.). — $CsC_7H_6O_3N + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (K.). — $AgC_7H_6O_3N$. Ziegelroter Niederschlag (WAG., *B.* 7, 537, 1270). — Bariumsalz. Hellrote Schuppen, welche sich beim Kochen zersetzen (WAG., *B.* 7, 1270). — Thalliumsalz. Orange (K.). — Bleisalz. Orangegelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag (WAG., *B.* 7, 1270).

3-Nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von trocknem 2-Nitro-p-kresol-Silber in Methyljodid, welches mit Äther verdünnt ist (WAGNER, *B.* 7, 1272). Beim Erhitzen von 2-Nitro-p-kresol-Kalium mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (BRASCH, FREYSS, *B.* 24, 1961). Aus 2-Nitro-p-kresol in Natronlauge mit Dimethylsulfat (DE VRIES, *R.* 28, 287). — Blaßgelbe Krystalle. F: 8,5° (DE V., *R.* 28, 287). Kp: 274° (teilweise Zers.) (W.); Kp_{15}: 159°; D_4^{25}: 1,2025 (DE V., *R.* 28, 287, 288). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Äther (W.). n_α^{25}: 1,5458; n_D^{25}: 1,5536; n_β^{25}: 1,5737 (DE V., *R.* 28, 288). — Wird durch Eisen und Eisessig zu 4-Methoxy-3-amino-toluol reduziert (DE V., *R.* 28, 288); bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bildet sich daneben auch 6-Chlor-4-methoxy-3-amino-toluol (DE V., *C.* 1910 I, 260; *R.* 28, 395).

3-Nitro-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von Äthyl-p-tolyl-äther mit Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung oder aus dem Silbersalz des 2-Nitro-p-kresols mit Äthylbromid (KAYSER, *B.* 15, 1134; STAEDEL, *A.* 217, 54, 162). — Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 275—285° (S., *A.* 217, 54).

Kohlensäure-äthylester-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Chlorameisensäureäthylester mit einer alkal. Lösung von 2-Nitro-p-kresol (UPSON, *Am.* 32, 15). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 56°.

1¹-Nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-nitromethyl-phenyl]-äther, [4-Methoxy-phenyl]-nitromethan $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Anis-anti-aldoxim mit Sulfomonopersäure neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* 34, 2027). — Gelbliches Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkalien. Die alkal. Lösung scheidet auf Zusatz von Eisenchlorid ein violettbraunes Eisensalz ab, welches in Äther schwer löslich ist.

5-Chlor-2-nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[6-chlor-3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 6-Nitro-4-methoxy-3-amino-toluol mit Kupferchlorürlösung (DE VRIES, *R.* **28**, 401). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

5-Chlor-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 6-Chlor-2-nitro-p-kresol $C_7H_6O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot OH$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 1 Tl. 2-Chlor-p-kresol in 5 Tln. Eisessig unter Kühlung 2 Tle. Salpetersäure (D: 1,4), läßt kurze Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (ZINCKE, *A.* **328**, 311). Man versetzt die Lösung des 2-Chlor-p-kresols in 10 Tln. Eisessig mit einem Überschusse von gepulvertem Natriumnitrit, läßt einige Zeit stehen und fällt mit Wasser (Z.). — Goldglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Eisessig). F: 65°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich unter Rotfärbung in verd. Sodalösung und Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure Chlornitro-tolu-p-chinon $(CH_3)^3C_6HCl^5(NO_2)^3(:O)_2^{1.4}$ oder $(CH_3)^2C_6HCl^3(NO_2)^5(:O)_2^{1.4}$ (Syst. No. 671a). — $NaC_7H_5O_3NCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-3-nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[6-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 6-Chlor-2-nitro-p-kresols durch Methylierung (ZINCKE, *A.* **328**, 312). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 40—41°.

5-Chlor-3-nitro-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[6-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_4NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **328**, 312). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzin). F: 95°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

1¹-Chlor-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 4¹-Chlor-2-nitro-p-kresol, 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid $C_7H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3163. — *B.* Aus o-Nitro-phenol, Formaldehyd und konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II 81; STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2456). Durch Sättigen einer alkoh. Lösung des 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohols mit Chlorwasserstoff (ST., BE., *B.* **34**, 2459). — Kanariengelbe Nadeln (aus Benzol, Ligroin oder Alkohol); Blättchen (aus sehr viel Petroläther). F: 72° (ST., BE.), 75° (BAY. & Co; AU., *B.* **39**, 3174). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AU., *B.* **39**, 3179. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol, beim Erhitzen mit Alkohol Äthyl-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-äther (BA. & Co., D. R. P. 136680; *C.* **1902** II, 1439).

5-Brom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 6-Brom-2-nitro-p-kresol $C_7H_6O_3NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-p-kresol mit Salpetersäure in Eisessig (ZINCKE, EMMERICH, *A.* **341**, 310). Aus 2-Brom-p-kresol oder 2.6-Dibrom-p-kresol in Eisessig durch Natriumnitrit (Z., *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., EM., *A.* **341**, 311). Aus 10 g 2.6-Dibrom-p-kresol und 16,5 g Äthylnitrit in konz., alkoh. Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 374). Man versetzt eine Lösung von 2-Nitro-p-kresol in sehr verd. Natronlauge mit einer Lösung von Kaliumbromat und gießt in eine angesäuerte Kaliumbromidlösung (TH., EI.). Beim Zersetzen von Dibrom-methylchinitrol (S. 407) mit Wasser, wäßr. Alkalien (AUWERS, *B.* **35**, 458) oder Methylalkohol (Z., BUFF, *A.* **341**, 349). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (TH., EI.), 68° (Z., *J. pr.* [2] **61**, 563). Leicht löslich in Alkohol, Äther und den meisten Lösungsmitteln (TH., EI.; Z., EM.). Löslich in verd. Sodalösung mit roter Farbe (TH., EI.; Z., EM.). Liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. NH_3 ein orangefarbenes, mit 2 Mol. NH_3 ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1906** II, 2009; **1909** II, 805). — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Bromnitro-tolu-p-chinon $(CH_3)^2C_6HBr^5(NO_2)^3(:O)_2^{1.4}$ oder $(CH_3)^2C_6HBr^3(NO_2)^5(:O)_2^{1.4}$ (Syst. No. 671a) (Z., *J. pr.* [2] **63**, 184; Z., EM.). — $LiC_7H_5O_3NBr + 2H_2O$. Blutrot. Wird beim Entwässern reingelb (KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 173). — Natriumsalz. Orange (K.). — $KC_7H_5O_3NBr + H_2O$. Blutrot und metallglänzend (K.).

5-Brom-3-nitro-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Essigsäure-[6-brom-2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_9H_8O_4NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-2-nitro-p-kresol mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **35**, 459). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 110—111°.

Kohlensäure-äthylester-[6-brom-2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_5NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-p-kresol in Kalilauge mit Chlorameisensäureäthylester (UPSON, *Am.* **32**, 35). — F: 84—85°.

1¹-Brom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 4¹-Brom-2-nitro-p-kresol, 3-Nitro-4-oxy-benzylbromid $C_7H_6O_3NBr = CH_2Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **39**, 3163. — *B.* Aus o-Nitro-phenol mit Formaldehyd und konz. Bromwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81; vgl. STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2456). Aus 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol durch Einleiten von Bromwasserstoff in die warme essigsaure Lösung (AU., *B.* **39**, 3175). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 83—85° (AU.). Schwer löslich

in Petroläther, ziemlich schwer in Ligroin und Eisessig, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln (Au.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au.

x.x-Dibrom-2-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, eao-Dibrom-3-nitro-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Versetzen von 3-Nitro-p-kresol mit Bromwasser (Knecht, *A.* **215**, 89). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $NaC_7H_4O_3NBr_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol). — $KC_7H_4O_3NBr_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol).

2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 3.6- oder 5.6-Dibrom-2-nitro-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol durch salpetrige Säure oder Salpetersäure in Eisessig (Zincke, *J. pr.* [2] **61**, 563, 566; Zincke, Emmerich, *A.* **341**, 311). Aus (nicht rein isoliertem) Tribrom-methylchinitrol (S. 408) mit Methylalkohol oder Eisessig (Z., Buff, *A.* **341**, 344). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Benzin). F: 124° (Z.; Z., E.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol (Z., E.). — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Dibromnitro-toluchinon $(CH_3)^2C_6Br_2^{5.6}(NO_2)^3(:O)_2^{1.4}$ oder $(CH_3)^2C_6Br_2^{3.5}(NO_2)^6(:O)_2^{1.4}$ (Syst. No. 671a) (Z., *J. pr.* [2] **63**, 184; Z., E.). — Natriumsalz. Rot.

5.1¹-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 6.4¹-Dibrom-2-nitro-p-kresol, 5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzylbromid $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol und Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 265). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin); farblose Nadeln mit 1 Mol. Eisessig (aus Eisessig); verliert bei 50° den Eisessig unter Gelbfärbung und schmilzt dann bei 89—90° (Au., Sch.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Alkohol, Eisessig und Ligroin (Au., Sch.). — Spaltet mit Alkohol oder wäßr. Aceton in der Kälte HBr ab (Au., Sch.). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig [5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-acetat (Au., Sch.). Kondensationsprodukte mit organischen Basen: Au., *A.* **344**, 96; Au., Sch.

2.5.6-Tribrom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-2-nitro-p-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol in Eisessig mit Natriumnitrit (Zincke, *J. pr.* [2] **61**, 563; Z., Emmerich, *A.* **341**, 312). Aus Tetrabrommethylchinitrol (S. 409) durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100° (Z., Buff, *A.* **341**, 329). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 160° (Z.; Z., E.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig (Z., E.). — Natriumsalz. Rot (Z., E.).

1¹-Jod-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 4¹-Jod-2-nitro-p-kresol, 3-Nitro-4-oxy-benzyljodid $C_7H_6O_3NI = CH_2I \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus o-Nitro-phenol mit Formaldehyd und konz. Jodwasserstoffsäure (Bayer & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81; vgl. Stoermer, Behn, *B.* **34**, 2456). — Hellgelbe Säulen. F: 112°.

2.3(?)-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 2(?).3-Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Kaufler, Wenzel, *B.* **34**, 2241. — *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-amino-toluol mit überschüssiger salpetriger Säure (Knecht, *A.* **215**, 90). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen (Kn.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Kn.).

2.3-Dinitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 30 ccm konz. Schwefelsäure zu einem gekühlten Gemisch aus 10 g Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther in 50 ccm Eisessig und 30 g rauchender Salpetersäure in 50 g Eisessig (Kaufler, Wenzel, *B.* **34**, 2239). — Gelbliche Blättchen (aus Essigsäure); Nadeln (aus Methylalkohol). F: 126—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in Wasser.

3.5-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von Toluol als Nebenprodukt (Lapworth, Mills, *P. Ch. S.* No. 197; vgl. Noelting, Forel, *B.* **18**, 2670 Anm.). Beim Nitrieren von p-Kresol in Eisessig (Staedel, *A.* **217**, 53). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Methyl-p-tolyl-äther in kalter Eisessiglösung (Chamberlain, *Am.* **19**, 534). Neben seinem Äthyläther beim Behandeln von Äthyl-p-tolyl-äther mit Salpetersäure (D: 1,5) (St., *A.* **217**, 162). Beim Erwärmen von p-Kresol-sulfonsäure-(2) (Armstrong, Field, *B.* **6**, 974; **7**, 1024; v. Pechmann, *A.* **173**, 205; Nevile, Winther, *B.* **13**, 1948) oder p-Kresol-disulfonsäure-(2.6) (Noelting, Kohn, *B.* **17**, 358) mit Salpetersäure. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf p-Toluidin (Martius, Wichelhaus, *B.* **2**, 207). Als Nebenprodukt beim Erwärmen von p-Toluol-diazoniumnitrat mit Methylalkohol am Rückflußkühler (Ch., *Am.* **19**, 533). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-amino-toluol mit Natronlauge (Wagner, *B.* **7**, 536). Durch Diazotieren von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Erhitzen der Diazoniumverbindung mit verd. Salpetersäure (v. Pechmann, *A.* **173**, 205; Nevile, Winther, *B.* **13**, 1948). — *Darst.* Man läßt die Lösungen von 2 Tln. p-Kresol in 2 Tln. Eisessig und von 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) in 3 Tln. Eisessig

unter starker Kühlung langsam zusammenfließen, gießt nach beendigter Nitrierung in Wasser, destilliert die gelbbraune Masse zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen 2-Nitro-p-kresols mit Wasserdampf und krystallisiert das zurückbleihende 2.6-Dinitro-p-kresol aus Alkohol (FRISCHE, *A.* **224**, 138, 139; vgl. CH., *Am.* **19**, 533). — Hellgelbe durchsichtige Tafeln mit 2 Mol. Krystalleisessig (aus Eisessig), die an der Luft verwittern und über KOH den Krystalleisessig verlieren (FRISCHE, *A.* **224**, 140). Gelbe Nadeln aus verd. Alkohol (v. PECHMANN, *A.* **173**, 206) oder aus Petroläther (CH., *Am.* **19**, 533). F: 80,5° (korr.) (CH.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Äther und Benzol (STAEDEL, *A.* **217**, 167). Zur Konstitution der Salze des 2.6-Dinitro-p-kresols vgl. HANTZSCH, *B.* **40**, 330, 350. 2.6-Dinitro-p-kresol bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur ein Mol. NH_3 unter Bildung eines orangefarbenen Salzes und 2 Mol. NH_3 unter Bildung eines gelben Salzes (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1909** II, 805). — Liefert in alkoh. Lösung mit wäßr. Kaliumcyanidlösung Kalium-p-kresylpurpurat (Kaliumsalz des 6-Nitro-5-oxy-4-hydroxylamino-2-methyl-benzol-carbonsäureamid-(3)-carbonsäurenitrils-(1); Syst. No. 1939) (BORSCHE, LOCATELLI, *B.* **35**, 575; vgl. BOR., BÖCKER, *B.* **37**, 4389). Ein Gemisch der Kaliumsalze von 4.6-Dinitro-o-kresol und 2.6-Dinitro-p-kresol wurde zum Färben von Nahrungsmitteln gebraucht (Saffransurrogat) (PICCARD, *B.* **8**, 685; vgl. WEYL, *B.* **20**, 2835; **21**, 512.

$NH_4C_7H_5O_5N_2$. Rote Nadeln (v. PECHMANN, *A.* **173**, 206; vgl. auch STAEDEL, *A.* **217**, 169; KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 174; *C.* **1909** II, 807). — $C_7H_6O_5N_2 + 2NH_3$. Gelb (K., *C.* **1908** II, 2010; **1909** II, 807). — $LiC_7H_5O_5N_2 + H_2O$. Orangefarben (K., *B.* **42**, 174). — $NaC_7H_5O_5N_2 + aq$. Rote Nadeln. Verliert das Wasser beim Stehen über Schwefelsäure und wird dann orangegelb (ST., *A.* **217**, 168; K., *B.* **42**, 174). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 2,312 Tle. wasserfreies Salz (ST.). Schwer löslich in Alkohol (ST.). — $KC_7H_5O_5N_2$. Rote Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,989 Tle. Salz (ST.). Schwer löslich in Alkohol (ST.). — Rubidinmsalz. Wasserfrei, rot (K.). — Cäsiumsalz. Wasserfrei, rot (K.). — $AgC_7H_5O_5N_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,286 Tle. Salz (ST.). — $Ba(C_7H_5O_5N_2)_2$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (ST.).

3.5-Dinitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Methyl-p-tolyläther mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 534). Aus dem Silbersalz des 2.6-Dinitro-p-kresols mit Methyljodid (STAEDEL, *A.* **217**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Ist sowohl in festem Zustand wie in Lösung farblos (HANTZSCH, *B.* **40**, 350). F: 122° (ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.). — Wird von alkoh. Ammoniak schon in der Kälte in 3.5-Dinitro-4-amino-toluol umgewandelt (ST.).

3.5-Dinitro-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Äthyl-p-tolyläther mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (STAEDEL, *A.* **217**, 161). Aus dem Silbersalz des 2.6-Dinitro-p-kresols in Alkohol mit Äthyljodid oder Äthylbromid auf dem Wasserbad (NOELTING, DE SALIS, *B.* **14**, 986; **15**, 1859). — Nadeln. Ist in festem Zustand wie auch in Lösung farblos (HANTZSCH, *B.* **40**, 350). F: 71° (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 533), 75° (ST.), 78° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (ST.). — Wird von Zinn und Salzsäure in den Äthyläther des 2.6-Diamino-p-kresols umgewandelt, der sich mit Benzoldiazoniumchlorid zu einem chrysoidinartigen Farbstoffe verbindet (NOELTING, DE SALIS, *B.* **14**, 986).

$1^1.1^1$-Dinitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-dinitromethyl-phenyl]-äther, [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethan $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Bemerkung bei $1^1.1^1$-Dinitro-1-methyl-benzol, Bd. V, S. 343. — *B.* Bei Einw. von N_2O_4 auf Anisaldoxim in äther. Lösung (PONZIO, *R. A. L.* [5] **15** II, 126; *G.* **36** II, 594). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34° (P.). Schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (P.). — Zersetzt sich gegen 130° unter Bildung von Anissäure (P.). — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. auf Benzoldiazoniumacetat eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_5N_4$ (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 530). — $KC_8H_7O_5N_2$. Rote Blättchen (aus Wasser), die sich in Berührung mit der Mutterlauge nach kurzer Zeit in gelbe Prismen umwandeln (P.). — $AgC_8H_7O_5N_2$. Gelbrote lichtbeständige Blättchen (P.).

1^1-Chlor-$1^1.1^1$-dinitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-chlordinitromethyl-phenyl]-äther, [4-Methoxy-phenyl]-chlordinitromethan $C_8H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Besitzt nach PONZIO (*G.* **38** I, 650) vielleicht die Konstitution $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot O \cdot Cl$. — *B.* Man fügt eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des [4-Methoxy-phenyl]-dinitro-methans zu einer alkal. Lösung von Chlor bei 0° (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 653). — Farbloses, beständiges Öl. — Bildet mit Wasser unter Entwicklung nitroser Dämpfe Anissäure, mit alkoh. Kalilauge teilweise das Kaliumsalz des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans.

1[1]-Brom-1[1].1[1]-dinitro-4-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-bromdinitromethyl-phenyl]-äther, [4-Methoxy-phenyl]-bromdinitromethan $C_8H_7O_5N_2Br = (O_2N)_2CBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Besitzt nach PONZIO (*G.* **38** I, 650) vielleicht die Konstitution $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NO)(NO_2)\cdot O\cdot Br$. — *B.* Man fügt zu einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans eine alkal. Lösung von Brom bei 0° (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 653). — Ist bei 0° fest. Schmilzt etwas oberhalb 0°.

Schwefelanalogon des p-Kresols und seine Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen).

4-Sulfhydryl-1-methyl-benzol, Thio-p-kresol, p-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure (JAWORSKI, *Z.* **1865**, 222; MÄRCKER, *A.* **136**, 79), mit Zink oder Eisen und Salzsäure (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 326), mit siedender $SnCl_2$-Lösung (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739), oder durch elektrolytische Reduktion (FICHTER, BERNOULLI, *Z. El. Ch.* **13**, 310). Durch Reduktion des Thiocyansäure-p-tolylesters mit alkoh. Kaliumsulfhydrat-lösung oder mit Zink und Salzsäure (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). Durch Versetzen einer Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit einer Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium unter Kühlung, Erwärmen auf ca. 70° und Verseifen des gebildeten Äthylxanthogensäure-p-tolylesters $CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ mit alkoh. Kalilauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189; BOURGEOIS, *R.* **16**, 446). Durch Einw. von Schwefel auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6, 14). — *Darst.* Man trägt in ein auf 45° erwärmtes Gemisch von 100 g Zinkstaub mit 400 ccm Wasser allmählich unter Schütteln 100 g p-Toluolsulfonsäurechlorid ein, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, setzt dann fernere 20 g Zinkstaub hinzu und erwärmt 10—15 Minuten auf 70°. — Um das hierbei entstandene p-toluolsulfinsaure Zink zu reduzieren, kühlt man das Ganze auf 20° ab, gibt allmählich, indem man die Temperatur auf 20° hält, 800 g Salzsäure (D: 1,18), die mit 400 g Wasser verdünnt sind, und dann 40 g Zinkstaub hinzu und läßt 10 Stdn. stehen. Man trägt nun zur Reduktion des neben dem Thio-p-kresol entstandenen p.p-Ditolyldisulfids fernere 40 g Zinkstaub ein, kocht 1 Stde., destilliert das Thio-p-kresol mit Wasserdampf über und zieht das Destillat mit Äther aus (BOU., *R.* **16**, 437). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 43° (J.), 42—43° (TA.). Kp: 194° (VALLIN, *B.* **19**, 2953), 190,2—191,7° (CRAFTS, *B.* **19**, 3130); Kp_{760}: 195° (korr.); Kp_{100}: 124,9°; $Kp_{10,6}$: 71,4° (BOU.). Löst sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol (MÄ.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 531. Löst sich beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (Unterschied vom Benzylmercaptan) (MÄ., *A.* **136**, 79; TA.). — Wird durch Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (TA.), oder beim Verdunsten der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung an der Luft (MÄ.) zu p.p-Ditolyldisulfid oxydiert. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) p.p-Ditolyldisulfoxyd (S. 425—426)) und p-Toluolsulfonsäure bezw. 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1521) (MÄ.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Thio-p-kresol entsteht zunächst p.p-Ditolyldisulfid, das durch weitere Einw. der Schwefelsäure in 2.6-Dimethyl-thianthren (Syst. No. 2676) übergeht (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1172). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Thio-p-kresol entstehen p.p-Ditolyldisulfid, SO_2, HCl und H_2O (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2066). Thio-p-kresol liefert mit S_2Cl_2 p.p-Ditolyltetrasulfid (KLASON, *B.* **20**, 3414), mit SCl_2 in CS_2 p.p-Ditolyltrisulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 134). Bei der Einw. von Brom in Eisessig auf Thio-p-kresol erhält man p-Toluolsulfonsäurebromid (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2722 Anm.). Das Bleisalz des Thio-p-kresols gibt mit Brom in essigsaurer Lösung p.p-Ditolyldisulfid (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). Durch trockne Destillation von Thio-p-kresol-Blei entsteht p.p-Ditolylsulfid (OTTO, *B.* **12**, 1176). Thio-p-kresol geht in Lösung in Gegenwart von $AlCl_3$ in p.p-Ditolylsulfid über (DEUSS, *R.* **28**, 138). — Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Thio-p-kresol in natronalkalischer Lösung entstehen Methyl-p-tolyl-sulfid und das methylschwefelsaure Salz des Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyds (S. 417) (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 540, 2713). Erhitzt man Thio-p-kresol-Natrium mit o-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von Kupferpulver auf 220—230°, so entsteht S-p-Tolyl-thio-salicylsäure (GOLDBERG, *B.* **37**, 4527). Thio-p-kresol liefert mit 1-Nitro-anthrachinon in Gegenwart von Kaliumhydroxyd in Alkohol den p-Tolyläther des 1-Mercapto-anthrachinons (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 211; DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 327). — Titrimetrische Bestimmung von Thio-p-kresol in alkoh. Lösung durch Oxydation zum Disulfid mit wäßr. $^n/_{10}$-Jodlösung: KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 740. Titrimetrische Bestimmung von Thio-p-kresol in alkoh. Lösung mit $^n/_{10}$-Kalilauge: K., C., *B.* **39**, 742. — $Hg(SC_7H_7)_2$. Blätter (MÄRCKER, *A.* **136**, 80). — $Hg(SC_7H_7)_2 + HgCl_2$. Blättchen (MÄ.). — $Pb(SC_7H_7)_2$. Gelber, in der Hitze rot werdender Niederschlag (MÄ.; RA.).

Methyl-p-tolyl-sulfid $C_8H_{10}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol, 10%/oiger Natronlauge und Dimethylsulfat (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 540). Bei der Destillation des methylschwefelsauren Salzes des Methyl-äthyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyds (s. u.) über feuchtem Natronkalk (AU., AR., *B.* **42**, 2714). — Öl. Kp_{747}: 209°; Kp_{31}: 94°; D_4^{16}: 1,0302; n_α^{16}: 1,56945; n_D^{16}: 1,57537; n_β^{16}: 1,59165; n_γ^{16}: 1,60611 (AU., AR., *B.* **42**, 540). — Läßt sich nach den üblichen Methoden nicht verseifen, sondern bleibt unverändert oder erleidet tiefgehende Zersetzung (AU., AR., *B.* **42**, 544). Gibt mit Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyds (AU., AR., *B.* **42**, 2713). Liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 4-Methylthio-3-acetyl-1-methyl-benzol, mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in CS_2 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen $CH_3 \cdot C_6H_4 <\frac{C(OH)}{S} > CH$ (Syst. No. 2385) (AU., AR., *B.* **42**, 541, 543).

Methyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Methyljodid in alkoh. Lösung (OTTO, *B.* **18**, 161). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Kalium und methylschwefelsaurem Kalium in konz. wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr auf 150° (O., ARTMANN, *A.* **284**, 304). Aus dem Tetramethylammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure (dargestellt aus Tetramethylammoniumchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium) beim Erhitzen auf ca. 200° (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). Beim Behandeln von p-Tolylsulfon-essigsäure (S. 422—423) mit konz. Kalilauge (O., *B.* **18**, 161). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 511; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 427). F: 86—87°; reichlich löslich in siedendem Wasser und noch leichter in Alkohol (O., *B.* **18**, 161).

Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyd, Dimethyl-p-tolyl-sulfinhydroxyd $C_9H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{10}H_{16}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol, Natronlauge und Dimethylsulfat, neben Methyl-p-tolyl-sulfid (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2713). Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (AU., AR.). Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 97°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Wasser. Zerfällt beim Destillieren in die Bestandteile, die sich im Destillat allmählich wieder zu dem Sulfoniumsalz vereinigen. Wird durch Laugen in der Hitze sofort zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit feuchtem Natronkalk Methyl-p-tolyl-sulfid.

Äthyl-p-tolyl-sulfid $C_9H_{12}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Thio-p-kresol-Natrium oder Thio-p-kresol-Zink mit Äthylbromid in Alkohol (OTTO, *B.* **13**, 1277). Durch Erhitzen von Äthyljodid mit $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot MgBr$ (Prod. der Einw. von Schwefel auf p-Tolylmagnesiumbromid) und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser (TABOURY, *Bl.* [3] **31**, 1187). — Flüssig. Kp: 220—221° (O.), 218—220° (T.); Kp_{757}: 221—222°; Kp_{15}: 105° (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2712). $D^{17,5}$: 1,0016 (O.).

Äthyl-p-tolyl-sulfon $C_9H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von Äthyl-p-tolyl-sulfid in Eisessig mit Kaliumpermanganat (OTTO, *B.* **13**, 1277). Durch Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Alkohol und Äthylbromid (O., *B.* **13**, 1276). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Kalium mit Triäthylsulfoniumjodid auf 210—215° (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Tetraäthylammonium (aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Tetraäthylammoniumjodid) (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). Beim Erwärmen von α-p-Tolylsulfon-propionsäure mit konz. Kalilauge (O., *J. pr.* [2] **40**, 555). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *J.* **1882**, 1011; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 430). F: 55—56° (O., *B.* **13**, 1276), 57° (v. M.). Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol (O., *B.* **13**, 1276).

[β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_9H_{11}O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol (S. 419) mit PCl_5 (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 357). — Nadeln oder Blättchen. F: 78—79°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

[β-Jod-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_9H_{11}O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol und konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 160° (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 357). — Nadeln oder Säulen. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **23**, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 430). F: 99,5—100,5°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

Methyl-äthyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-p-tolyl-sulfinhydroxyd $C_{10}H_{16}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{11}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-sulfid bei gelindem Erwärmen mit Dimethylsulfat (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2714). Dickflüssiges Öl. Zerfällt bei der Destillation in Methyl-p-tolyl-sulfid und Methyl-äthyl-sulfat. Gibt bei der Destillation mit feuchtem Natronkalk Methyl-p-tolyl-sulfid.

Propyl-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Propylbromid (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 562 Anm.). Aus p-toluol-

sulfinsaurem Natrium und propylschwefelsaurem Natrium bei 120—130° unter Druck (O., *A.* **284**, 304). Aus dem Natriumsalz der α-p-Tolylsulfon-buttersäure bei 110° (Troeger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Nadeln. Monoklin prismatisch (Brugnatelli, *Z. Kr.* **23**, 177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 430). F: 53° (O., *J. pr.* [2] **40**, 562 Anm.).

[β.γ-**Dichlor-propyl]-p-tolyl-sulfon** $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dem Allyl-p-tolyl-sulfon in CCl_4 durch Chlor (Troeger, Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 204). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79°.

[β-**Brom-propyl]-p-tolyl-sulfon** $C_{10}H_{13}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-p-tolyl-sulfon und Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr bei 120° (Troeger, Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 210). — Öl.

[β.γ-**Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon** $C_{10}H_{12}O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. unter Wasser geschmolzenes Allyl-p-tolyl-sulfon (Otto, *A.* **283**, 188). Bei der Einw. von Brom auf das in Eisessig gelöste Allyl-p-tolyl-sulfon (Troeger, Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 207). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81—82° (O.), 86—87° (Tr., H.). Leicht löslich in warmem Alkohol (O.). — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht [β.γ-Dioxy-propyl]-p-tolyl-sulfon (Tr., H.). Bei längerem Kochen mit p-toluolsulfinsaurem Natrium, gelöst in Alkohol, entstehen Propylen-bis-p-tolylsulfon (S. 419—420), Allyl-tris-p-tolylsulfon und p-Toluolsulfonsäure (O.).

Isopropyl-p-tolyl-sulfid $C_{10}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thio-p-kresol und Isopropylbromid in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (Auwers, Arndt, *B.* **42**, 2712). — Terpenartig riechendes Öl. Kp_{760}: 228°; Kp_{14}: 110°. — Gibt, mit $AlCl_3$ in CS_2-Lösung längere Zeit digeriert, geringe Mengen Thio-p-kresol.

Isopropyl-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-p-Tolylsulfon-isobuttersäure durch Erhitzen mit Kali im geschlossenen Rohr auf 170° (Troeger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 336). — Prismen (aus Äther). F: 80°. Löslich in Alkohol.

Allyl-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Allylchlorid in Alkohol (Otto, *A.* **283**, 184). — Prismen und Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (Brugnatelli, *A.* **283**, 185; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 432). F: 52—53° (O.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol (O.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Allylalkohol und p-Toluolsulfinsäure (O.). Mit Zink und Salzsäure (+ Alkohol) entsteht Thio-p-kresol (O.). Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr bei 120° [β-Brom-propyl]-p-tolyl-sulfon (Troeger, Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 209).

Phenyl-p-tolyl-sulfid, 4-Methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Bleisalz des Thiophenols mit p-Brom-toluol oder aus dem Bleisalz des Thio-p-kresols mit Brombenzol (Bourgeois, *B.* **28**, 2323). Durch Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf Thiophenolnatrium bei 60—70° (Ziegler, *B.* **23**, 2471). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch (B.). F: 15,7° (korr.); Kp_{760}: 311,5° (korr.); Kp_{100}: 228,5° (korr.); Kp_{11}: 167,5° (korr.); $D^{15,7}$: 1,0900 (B.).

Phenyl-p-tolyl-sulfon, 4-Methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-p-tolyl-sulfid in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure im Wasserbade (Bourgeois, *B.* **28**, 2323). Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 150—170° (Michael, Adair, *B.* **11**, 116). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Toluol und Aluminiumchlorid (Beckurts, Otto, *B.* **11**, 2068). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 150—170° (Mi., A.). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, Quecksilberdiphenyl und Benzol bei 120° (Otto, *B.* **18**, 249). — *Darst.* Man löst p-Toluolsulfonsäurechlorid in Benzol, trägt bei 75° gepulvertes Aluminiumchlorid ein, erwärmt nach Beendigung der HCl-Entwicklung noch $^3/_4$ Stdn. auf 80°, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, säuert mit Salzsäure an, dampft das Benzol ab und krystallisiert aus Alkohol um (Newell, *Am.* **20**, 303). — Tafeln (aus Alkohol). F: 124,5° (Mi., A.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig (Mi., A.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 1,62 Tle. (Mi., A.). — Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. oder in essigsaurer Lösung (Mi., A.) oder mit Chromsäure in Eisessiglösung (N.; Ullmann, Lehner, *B.* **38**, 735) in Diphenylsulfon-carbonsäure-(4) $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1069) über. — $C_{13}H_{12}O_2S + AlCl_3$ (Boeseken, *R.* **19**, 25).

o.p-Ditolylsulfid, 2.4'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bleisalz des Thio-p-kresols und o-Brom-toluol bei 230° (Bourgeois, *B.* **28**, 2320, 2325). — Flüssig. Kp_{11}: 173° (korr.). D_4^0: 1,0889; D_4^{25}: 1,0774.

m.p-Ditolylsulfid, 3.4'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bleisalz des Thio-p-kresols und m-Brom-toluol bei 230° (Bourgeois, *B.* **28**, 2320, 2325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 27,8° (korr.). Kp_{11}: 179° (korr.).

p.p-Ditolylsulfid, 4.4'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Thio-p-kresol in siedender Lösung (DEUSS, *R.* **23**, 138). Durch trockne Destillation von Thio-p-kresol-Blei (OTTO, *B.* **12**, 1176). Aus dem Bleisalz des Thio-p-kresols und p-Brom-toluol bei 230° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2320, 2325). Beim Versetzen von p-Toluoldiazoniumchlorid mit einer wäßr. Lösung von Na_2S (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57° (O.), 57,3° (korr.) (B.). Kp_{16}: 175° (D.); Kp_{11}: 179° (korr.) (B.). Destilliert unzersetzt oberhalb 300° (O.). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol, siedendem Eisessig und in Äther (O.).

p.p-Ditolylsulfoxyd, 4.4'-Dimethyl-diphenylsulfoxyd $C_{14}H_{14}OS = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen einer allmählich mit 31 g $AlCl_3$ versetzten Lösung von 16 g Thionylchlorid in 75 g Toluol auf dem Wasserbade (PARKER, *B.* **23**, 1845). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroin (P.). — $KMnO_4$ oxydiert erst zu p.p-Ditolylsulfon, dann zu Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(4.4') (P.). — $C_{14}H_{14}OS + FeCl_3$. *B.* Aus Toluol und einer Lösung von $FeCl_3$ in Thionylchlorid (HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4931). Spröder schwarzer Körper. F: 60,5°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform mit rotvioletter Farbe. Zerfällt mit warmem Wasser in $FeCl_3$ und p.p-Ditolyl-sulfoxyd.

p.p-Ditolylsulfon, 4.4'-Dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_3 in Toluol unter Kühlung (OTTO, GRUBER, *A.* **154**, 194; GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 707; vgl. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *A. ch.* [3] **3**, 173). Bei der Oxydation von p.p-Ditolylsulfid mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (OTTO, *B.* **12**, 1177). Aus p-Toluolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 im geschlossenen Rohr bei 150—170° (MICHAEL, ADAIR, *B.* **10**, 584). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, Toluol und Aluminiumchlorid (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2068). — Prismen (aus Benzol). F: 158° (B., O.). $Kp_{713,9}$: 404,6—405,2° (CRAFTS, *B.* **12**, 1177). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Äther, leichter in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol (O., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(4.4') (M., A., *B.* **11**, 121). Zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in SO_2, p-Kresol und Diphenyl (O., *B.* **19**, 2426).

[β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon, β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit β-Chloräthylalkohol und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 356). Man trägt allmählich 18 ccm 33%iger Kalilauge in ein heiß gehaltenes Gemisch aus 20 g Äthylen-bis-p-tolylsulfon und 150 ccm Wasser ein und erhitzt 15 Stunden (O., *J. pr.* [2] **30**, 355). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 54—55°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

Bis-[β-p-tolylsulfon-äthyl]-äther, β.β'-Bis-p-tolylsulfon-diäthyläther $C_{18}H_{22}O_5S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Neben β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol und p-Toluolsulfinsäure bei der Einw. von Kalilauge auf Äthylen-bis-p-tolylsulfon (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 356, 358; O., TROEGER, *B.* **26**, 944). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (O.).

Äthylen-phenylsulfon-p-tolylsulfon, α-Phenylsulfon-β-p-tolylsulfon-äthan $C_{15}H_{16}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol.

Äthylen-bis-p-tolylsulfon, α.β-Bis-p-tolylsulfon-äthan $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 20 Tln. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 11 Tln. Äthylenbromid und Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 354). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und α.α-dichlor-propionsaurem Natrium (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 534). — Nadeln oder Blättchen. F: 200—201° (O., *J. pr.* [2] **30**, 354). — Wird von Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung nicht verändert; Natriumamalgam bewirkt Spaltung in Äthylalkohol und p-Toluolsulfinsäure resp. Thio-p-kresol (O., *J. pr.* [2] **30**, 355). Bei der Einw. von Kalilauge wurden erhalten: β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol, Bis-[β-p-tolylsulfon-äthyl]-äther und p-Toluolsulfinsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 355, 358; O., TROEGER, *B.* **26**, 945). Beim Erhitzen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in p-toluolsulfinsaures Ammonium und Bis-[β-p-tolyl-sulfon-äthyl]-amin (O., *J. pr.* [2] **30**, 359). Anilin wirkt weder beim Erhitzen in Gegenwart von Alkohol in geschlossenem Rohr auf 160°, noch ohne Zusatz von Alkohol in geschlossenem Rohr bei 130° ein (O., *J. pr.* [2] **30**, 361 Anm.). Alkoh. Cyankalium erzeugt Äthylendicyanid und p-Toluolsulfinsäure (O., *J. pr.* [2] **30**, 361).

Propylen-bis-p-tolylsulfon, α.β-Bis-p-tolylsulfon-propan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon mit p-toluolsulfinsaurem Natrium und Alkohol (OTTO, *A.* **283**, 200). Bei 2-tägigem Kochen von 20 g p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 10 g Allyltribromid und Alkohol

(O., *A*. **283**, 203). Beim Kochen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Propylenbromid in Alkohol (O., *J. pr.* [2] **51**, 292). — Blättchen (aus Benzol). F: 147—148°; reichlich löslich in kochendem Alkohol (O., *A*. **283**, 200).

Bis-[γ-p-tolylsulfon-propyl]-äther, γ.γ'-Bis-p-tolylsulfon-dipropyläther $C_{20}H_{26}O_5S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B*. Aus Trimethylen-bis-p-tolylsulfon und alkoh. Kali im geschlossenen Rohr bei 120° (OTTO, *B*. **24**, 1835). — Blättchen. F: 79—80°.

Trimethylen-bis-p-tolylsulfon, α.γ-Bis-p-tolylsulfon-propan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Trimethylenbromid (OTTO, *B*. **24**, 1834; *J. pr.* [2] **51**, 296). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125° (O., *B*. **24**, 1834). — Gibt mit alkoh. Kali bei 120° p-Toluolsulfinsäure und Bis-[γ-p-tolylsulfon-propyl]-äther (O., *B*. **24**, 1835; *J. pr.* [2] **51**, 297).

[β.γ-Dioxy-propyl]-p-tolyl-sulfon, α.β-Dioxy-γ-p-tolylsulfon-propan $C_{10}H_{14}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$. *B*. Bei 20-stdg. Erhitzen des [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfons (S. 418) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 213). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 93—95°.

[β.γ-Bis-isoamylthio-propyl]-p-tolyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylthio-γ-p-tolylsulfon-propan, γ-p-Tolylsulfon-dithiopropylenglykol-diisoamyläther $C_{20}H_{34}O_2S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B*. Beim Erhitzen von Natriumisoamylmercaptid in wenig absol. Alkohol und [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 459). — Dunkelgelbes dickes Öl.

[β.γ-Bis-isoamylsulfon-propyl]-p-tolyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylsulfon-γ-p-tolylsulfon-propan $C_{20}H_{34}O_6S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B*. Durch Oxydation des γ-p-Tolylsulfon-dithiopropylenglykol-diisoamyläthers (s. o.) mit Kaliumpermanganat in Eisessig (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 460). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigester, schwer in Ligroin und Äther.

[β.γ-Bis-phenylthio-propyl]-p-tolyl-sulfon, α.β-Bis-phenylthio-γ-p-tolylsulfon-propan, γ-p-Tolylsulfon-dithiopropylenglykol-diphenyläther $C_{22}H_{22}O_2S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B*. Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon und Thiophenolnatrium (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **58**, 459). — Dickes gelbes Öl.

[β.γ-Bis-phenylsulfon-propyl]-p-tolyl-sulfon, α.β-Bis-phenylsulfon-γ-p-tolylsulfon-propan $C_{22}H_{22}O_6S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B*. Bei der Oxydation von γ-p-Tolylsulfon-dithiopropylenglykol-diphenyläther (s. o.) mit Kaliumpermanganat in Eisessig (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 460). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 88,5°.

Allyl-tris-p-tolylsulfon, α.β.γ-Tris-p-tolylsulfon-propan $C_{24}H_{26}O_6S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Bei mehrtägigem Kochen von [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon mit p-toluolsulfinsaurem Natrium und Alkohol (OTTO, *A*. **283**, 200). Bei 2-tägigem Kochen von toluolsulfinsaurem Natrium, Allyltribromid und Alkohol (O., *A*. **283**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194°.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Formaldehyd $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot O\cdot CH_2\cdot OH$ und Derivate s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510.

Chlormethyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_9O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2Cl$. *B*. Beim Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit dichloressigsaurem Natrium oder mit CH_2Cl_2 (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 528). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 528; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 428). F: 84° (O.).

Brommethyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_9O_2BrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2Br$. *B*. Aus p-Tolylsulfon-essigsäure und Brom, neben Dibrommethyl-p-tolyl-sulfon (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 544). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Methylenbromid (O.). — Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). Monoklin prismatisch (GROTH, *J. pr.* [2] **40**, 545; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 428). F: 90—92° (O.).

Jodmethyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_9O_2IS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2I$. *B*. Durch Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium, Alkohol und Methylenjodid am Rückflußkühler (OTTO, *B*. **21**, 655 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigäther). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 428). F: 126°; reichlich löslich in heißem Alkohol (O., *B*. **21**, 655 Anm.). — Wird durch Erhitzen mit p-toluolsulfinsaurem Natrium und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 200° in Methyl-p-tolylsulfon umgewandelt (O., *B*. **21**, 655).

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Acetaldehyd $C_9H_{12}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510.

[α-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_9H_{11}O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus p-toluolsulfinsaurem Natrium, Äthylidenchlorid und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 515). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und α.α-dichlor-propionsaurem Natrium (O., *J. pr.* [2] **40**, 534). Beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte wäßr. Lösung von α-p-tolylsulfon-propionsaurem Natrium (O., *J. pr.* [2] **40**, 556). — Tafeln. Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 534; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 430). F: 84° (O.). Reichlich löslich in Alkohol (O.).

[α-Brom-propyl]-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{13}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-α-p-tolylsulfon-buttersäure (S. 425) beim Erwärmen mit Sodalösung oder durch Einw. von Brom auf α-p-Tolylsulfon-buttersäure in Gegenwart von H_2O (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 340). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. Löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Isobutyraldehyd $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ s. bei p-Toluolsulfinsäure (Syst. No. 1510).

Verbindung von p-Toluolsulfinsäure mit Önanthol $C_{14}H_{22}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510.

Acetonyl-p-tolyl-sulfid, p-Tolylthio-aceton $C_{10}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol-Natrium und Chloraceton (DELISLE, *A.* **260**, 268). — Öl. Kp_{15}: 150° bis 151°. $D_{11,5}^{11,5}$: 1,0986. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 61—62°.

Acetonyl-p-tolyl-sulfon, p-Tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 426). — Nadeln. F: 51°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{11}O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-aceton in Benzol durch Brom (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 426). — Nadeln oder Blättchen. F: 129—130°. Nicht sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

α-Phenylsulfon-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{16}H_{16}O_5S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton und benzolsulfinsaurem Natrium oder aus α'-Brom-α-phenylsulfon-aceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 427). — Blättchen. F: 112°.

α.α'-Bis-p-tolylsulfon-aceton $C_{17}H_{18}O_5S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium (R. OTTO, W. OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 427). — Tafeln. F: 152°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und $CHCl_3$.

Dichlormethyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_8O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von p-Tolylsulfon-essigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 544). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 544; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 429). F: 114° (O.). Ist triholumineseent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55).

Dibrommethyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_8O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf p-Tolylsulfon-essigsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 546). Aus p-Tolylsulfon-essigsäureamid, Brom und 10%iger Natronlauge (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 222). Beim Erwärmen von p-Tolylsulfon-bromessigsäure-bromamid (S. 424—425) mit 30%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 221). — Prismen. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **40**, 546; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 429). F: 116—117° (O.). In Alkohol reichlich, aber viel weniger löslich als Brommethyl-p-tolylsulfon (O.).

Acetyl-p-tolyl-sulfid, Äthanthiolsäure-p-tolylester, Thioessigsäure-S-p-tolylester $C_9H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Bleisalz des Thio-p-kresols (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). Man setzt Thio-p-kresol mit Acetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ um, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure in der Kälte und schüttelt mit Äther aus (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 545). — Farbloses Öl. Kp_{760}: 240—243° (R.); Kp_{14}: 121° (AU., AR.). — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Bildung von Thio-p-kresol (AU., AR.).

Chloracetyl-p-tolyl-sulfid, Chlor-thioessigsäure-S-p-tolylester $C_9H_9OClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Thio-p-kresol und Chloracetylchlorid zuerst auf 100° und dann auf 140° (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 544). — Krystalle. F: 38°. Kp_{12}: 153°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Tolylsulfon-oximinoessigsäure-nitril, p-Tolylsulfon-cyanformaldoxim $C_9H_8O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 137). — Krystalle. F: 129° (T., P.). — $NaC_9H_7O_3N_2S$. Gelbes Pulver (T., P.). — $AgC_9H_7O_3N_2S$. Gelbes Pulver (T., LUX, *Ar.* **247**, 626). — $Pb(C_9H_7O_3N_2S)_2$. Gelbes Pulver (T., L.).

Methyläther $C_{10}H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Tolylsulfon-cyanformaldoxims (s. o.) und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 629). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°.

Thiocyansäure-p-tolylester, p-Rhodan-toluol, p-Tolylrhodanid $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus p-Toluidin nach der SANDMEYERschen Methode (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 240—245°; Kp_{40-50}: 155—158°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Vereinigt sich nicht mit CuCl. — Liefert bei der Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge p.p-Ditolyldisulfid. Gibt bei der Reduktion durch alkoh. Kaliumsulfhydratlösung oder durch Zink und Salzsäure Thio-p-kresol. Bei der Einw. von Chloressigsäure entsteht p-Tolylthio-essigsäure.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-p-tolylester, Äthylxanthogensäure-p-tolylester $C_{10}H_{12}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Dithiokohlensäure-S.S-di-p-tolylester beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von p-Toluoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189). — Rötlichgelbes Öl.

Dithiokohlensäure-S.S-di-p-tolylester $C_{15}H_{14}OS_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S)_2CO$. *B.* Entsteht neben Äthylxanthogensäure-p-tolylester beim Erwärmen von p-Toluoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium; man löst das erhaltene Öl in Äther und stellt die Lösung über Schwefelsäure; es scheiden sich zunächst Krystalle des Dithiokohlensäure-S.S-di-p-tolylesters aus (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 190). Bei 5-stdg. Erhitzen von 2,2 g Thio-p-kresol mit 5,5 g einer 20%igen Lösung von Phosgen in Benzol auf 120—125° (L.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 90—91°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht Thio-p-kresol.

Carboxymethyl-p-tolyl-sulfid, p-Tolylthio-essigsäure, S-p-Tolyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf Thio-p-kresol in Gegenwart eines Überschusses von Natronlauge (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). Aus dem Natriumsalz des Thio-p-kresols und Chloressigsäure (PUMMERER, *B.* **42**, 2279 Anm. 3). Durch Kochen von Chloressigsäure mit p-Tolylrhodanid (R., *Bl.* [3] **27**, 691). Durch Erwärmen der aus Toluoldiazoniumchlorid und Thioglykolsäure entstehenden p-Toluoldiazo-thioglykolsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2193a) mit Ligroin (KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908** I, 1221) oder durch Erhitzen des Natriumsalzes dieser Säure mit Wasser (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 269). — Blättchen (aus Wasser) (F., CH.); Nadeln (aus Wasser) (K. & Co.). F: 90° (R.), 93° (K. & Co.), 95° (F., CH.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (R.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, schwer in heißem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und Äther (F., CH.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig p-Sulfobenzoesäure (R.). Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform S-p-Tolyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid (s. u.) und die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. u.) (P.). Liefert beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd oberhalb 250° Thio-p-kresol (F., CH.). — $NH_4C_9H_9O_2S + 2H_2O$ (R.). — $AgC_9H_9O_2S$. In kaltem Wasser sehr wenig lösliche Krystalle (R.). — $Ba(C_9H_9O_2S)_2$ (R.).

S-p-Tolyl-thioglykolsäure-S.S-dibromid $C_9H_{10}O_2Br_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Hinzufügen von 1,8 g S-p-Tolyl-thioglykolsäure in 5 ccm Chloroform zu einer Lösung von 2 g Brom in 5 ccm CS_2, neben der Verbindung $C_{18}H_{20}O_4Br_2S_2$ (s. u.) (PUMMERER, *B.* **42**, 2280). — Goldgelbe Täfelchen. Gibt bei der Zersetzung für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln eine S-[x-Brom-p-tolyl]-thioglykolsäure (S. 427). Zersetzt sich über 70° unter HBr-Entwicklung. Löst sich in Wasser unter Bildung von (nicht isolierter) p-Tolylsulfoxyd-essigsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Geht beim Umkrystallisieren aus CS_2 in die Verbindung $C_{18}H_{20}O_4Br_2S_2$ (s. u.) über. Addiert Brom.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_4Br_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 9,1 g S-p-Tolyl-thioglykolsäure in 30 ccm Chloroform mit 4,5 g Brom unter Kühlung (P., *B.* **42**, 2279). — Aus S-p-Tolylthioglykolsäure-S.S-dibromid beim Umkrystallisieren aus CS_2 (P.). — Platten oder Prismen (aus CS_2 oder Chloroform). Erscheint im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden ziegel- bis scharlachrot mit bläulichrotem Flächenreflex. Riecht nach Brom. F: 82°. — Verblaßt an der Luft und geht unter HBr-Entwicklung in S-p-Tolyl-thioglykolsäure und ihre Bromierungsprodukte über. Gibt mit Wasser S-p-Tolyl-thioglykolsäure und (nicht isolierte) p-Tolylsulfoxyd-essigsäure.

Carboxymethyl-p-tolyl-sulfon, p-Tolylsulfon-essigsäure $C_9H_{10}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisierten Lösungen von p-Toluolsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* **14**, 834). Bei längerem Stehenlassen einer

alkoh. Lösung von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester bei gewöhnlicher Temperatur entsteht der Äthylester, welcher beim Kochen mit Sodalösung verseift wird (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 231, 235). Die Natriumverbindung des Äthylesters entsteht in geringer Menge bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäurechlorid auf Natriumacetessigester in Äther im Wasserbad (K., MAC D., *Am.* **22**, 230). Der Äthylester entsteht durch Zersetzung des Natriumsalzes der p-Tolylsulfon-malonäthylestersäure (S. 424) mit Säuren (K., MAC D., *Am.* **22**, 234). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (VATER, *J.* **1885**, 1604; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 431). F: 117,5—118,5°; schwer löslich in heißem Wasser (GA.). — Liefert bei der Einw. von konz. Kalilauge Methyl-p-tolyl-sulfon (OTTO, *B.* **18**, 161). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung entsteht Dichlormethyl-p-tolyl-sulfon (O., *J. pr.* [2] **40**, 543). Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung entstehen Monobrommethyl-p-tolyl-sulfon und Dibrommethyl-p-tolyl-sulfon (O., *J. pr.* [2] **40**, 543). — $AgC_9H_9O_4S$. Tafeln (aus Wasser) (GA.).

p-Tolylsulfon-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei p-Tolylsulfon-essigsäure. — F: 94° (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 234). — $NaC_{11}H_{13}O_4S$.

p-Tolylsulfon-essigsäure-amid $C_9H_{11}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloressigsäureamid und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 205). Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak (OTTO, *B.* **18**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (T., H.), 163—164° (O.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser (T., H.).

N-[p-Tolylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[p-Tolylsulfon-acetyl]-urethan $C_{12}H_{15}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[Chloracetyl]-urethan und p-toluolsulfinsaurem Natrium (FRERICHS, *Ar.* **237**, 290). — Krystalle (aus Wasser). F: 103°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser. — Wird durch wäßr. Natronlauge in p-Tolylsulfon-essigsäure, Kohlensäure, Äthylalkohol und Ammoniak zersetzt.

N-[p-Tolylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-isobutylester $C_{14}H_{19}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-carbamidsäure-isobutylester und p-toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 291). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

N-[p-Tolylsulfon-acetyl]-carbamidsäure-isoamylester $C_{15}H_{21}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloracetyl-carbamidsäure-isoamylester und p-toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 293). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°.

N-[p-Tolylsulfon-acetyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff und p-toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N'-[p-tolylsulfon-acetyl]-harnstoff $C_{11}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und p-toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

p-Tolylsulfon-essigsäure-bromamid $C_9H_{10}O_3NBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-amid mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril $C_9H_9O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäurenitril in wenig Alkohol, im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser (T., H.). — Liefert mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylat p-Tolylsulfon-oximinoessigsäure-nitril (S. 422) (T., PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 137). Gibt mit Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge α-p-Tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$ (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 129).

p-Tolylsulfon-acetamidoxim, p-Tolylsulfon-äthenylamidoxim $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril in Alkohol mit konz. wäßr. Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbade (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 239). — Nadeln oder Blätter. F: 196° (Zers.) (T., V.), etwa 198° (Zers.) (T., LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 10).

Acetylderivat $C_{11}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Tolylsulfon-äthenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (T., L., *J. pr.* [2] **78**, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

p-Tolylsulfon-thioessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die konz. heiße ammoniakalisch-alkoh. Lösung des p-Tolylsulfon-

essigsäure-nitrils (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 232). — Gelbliche Nadeln. F: 179° (T., H.). — $NaC_9H_{10}O_3NS_2$ (T., LINDNER, *J. pr.* [2] 78, 19).

α-p-Tolylsulfon-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters, welcher aus α-Brom-propionsäure-äthylester und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol bei 150° unter Druck entsteht (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 555). — Säulen. F: 37°. — Wird durch Kalilauge leicht in CO_2 und Äthyl-p-tolyl-sulfon gespalten.

β-p-Tolylthio-propionsäure, S-p-Tolyl-thiohydracrylsäure $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Thio-p-kresol-Natrium und β-Jod-propionsäure-äthylester und liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kali die Säure (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2980). — Blättchen (aus Ligroin). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroin. — $AgC_{10}H_{11}O_2S$. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dickes Öl. Kp_{12}: 171° (D., SCH., *B.* **25**, 2981).

β-p-Tolylsulfon-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfinsäure auf Fumarsäure oder Maleinsäure in siedendem Wasser (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 175). Durch Einw. von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf die wäßr. mit Soda genau neutralisierte Lösung von β-Jod-propionsäure (K., R.). — Nadeln. F: 110° bis 113°. — Wird durch siedendes Wasser langsam zersetzt.

α-p-Tolylsulfon-buttersäure $C_{11}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch alkoh. Kali (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 324). — F: 47°. — $AgC_{11}H_{13}O_4S$. Blättchen (aus Wasser). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4S)_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit α-Brom-buttersäure-äthylester in Alkohol (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 323). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in Wasser.

α-p-Tolylsulfon-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch alkoh. Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 331). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — $NaC_{11}H_{13}O_4S$. Prismen. — $Ba(C_{11}H_{13}O_4S)_2$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit α-Brom-isobuttersäureester im geschlossenen Rohr auf 140—150° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 330). — Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 432). F: 79—80°; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (T., U.).

Chlorid $C_{11}H_{13}O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf p-Tolylsulfon-isobuttersäure (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349). — F: 38—42°.

α-Oxy-β-p-tolylthio-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der α-Oxy-β-phenylthio-isobuttersäure (S. 319) (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2981). — Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 101—102°. — $AgC_{11}H_{13}O_3S$. Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3S)_2$. Nädelchen. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen.

p-Tolylsulfon-malonäthylestersäure $C_{12}H_{14}O_6S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Dinatriumsalz $NaC_{12}H_{12}O_6S$ entsteht durch Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Dinatriummalonester in absol. Alkohol (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 234). Säuert man seine wäßr. Lösung an, so erhält man unter CO_2-Entwicklung den Äthylester der p-Tolylsulfon-essigsäure.

β-p-Tolylsulfon-brenzweinsäure $C_{12}H_{14}O_6S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluolsulfinsäure und Citraconsäure im geschlossenen Rohr auf 110° (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 176). — Prismen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 169—171° unter Abspaltung von CO_2. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton; unlöslich in Ligroin und Chloroform. — $Na_2C_{12}H_{12}O_6S + 2H_2O$. Nadeln.

p-Tolylsulfon-chloressigsäure-chloramid $C_9H_9O_3NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Beim Sättigen der Eisessiglösung des p-Tolylsulfon-essigsäure-amids mit trocknem Chlor (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 222). — Krystalle (aus Eisessig durch Wasser). F: 124°. — Spaltet beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge CO_2 und NH_3 ab.

p-Tolylsulfon-bromessigsäure-bromamid $C_9H_9O_3NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHBr$. *B.* Beim Erwärmen von p-Tolylsulfon-essigsäure-amid in Eisessiglösung mit

3 Mol.-Gew. Brom (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 221). — Krystalle, bisweilen Prismen (aus Alkohol). F: 138°. — Gibt mit 30%iger Kalilauge Dibrommethyl-p-tolyl-sulfon.

α-Brom-α-p-tolylsulfon-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-buttersäure und trocknem Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 339). — F: 78—79°. — Die Lösung in Soda scheidet beim Erwärmen [α-Brom-propyl]-p-tolyl-sulfon ab.

α-p-Tolylsulfon-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung $NaC_{13}H_{15}O_5S$ entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd auf Natriumacetessigester (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 237). Sehr unbeständig. Zerfällt in wäßr. Lösung schnell in p-Tolylsulfonessigsäure-äthylester und Natriumacetat.

β-p-Tolylthio-lävulinsäure $C_{12}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Thio-p-kresol-Natrium und β-Brom-lävulinsäure-äthylester (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2983). — β-p-Tolylthio-lävulinsäure schmilzt bei 103—104°. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3S)_2$. Nadeln.

Bis-[β-p-tolylsulfon-äthyl]-amin, β.β'-Bis-p-tolylsulfon-diäthylamin $C_{18}H_{23}O_4NS_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Durch 30-stdg. Erhitzen von 20 g Äthylen-bis-p-tolyl-sulfon mit 150 ccm 10%igem wäßr. Ammoniak (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 359). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser. — $C_{18}H_{23}O_4NS_2 + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — $C_{18}H_{23}O_4NS_2 + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln.

Phenyl-p-tolyl-disulfid, 4-Methyl-diphenyldisulfid $C_{13}H_{12}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Versetzen einer äther. Lösung von Thiophenol und Thio-p-kresol mit einer äther. Lösung von Brom unter Kühlung (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3133). Beim Erwärmen von Thiophenol mit p-Toluolsulfinsäure in Alkohol im Wasserbade (O., R., *B.* **19**, 3137). — Dickes Öl. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol das Zinksalz des Thiophenols und das des Thio-p-kresols.

p.p-Ditolyldisulfid, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol bei der Einw. von Luftsauerstoff auf die ammoniakalisch-alkoh. Lösung (MÄRCKER, *A.* **136**, 88), bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Lösung in Kalilauge (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 14), bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1173) oder von Chlorsulfonsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* **11**, 2066). Durch Einw. von Brom in essigsaurer Lösung auf das Bleisalz des Thio-p-kresols (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). Durch Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge auf p-Tolylrhodanid (RA.). Aus p.p-Ditolyldisulfoxyd beim Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1240) oder beim Kochen mit Sodalösung (FROMM, *B.* **41**, 3409), neben p-Toluolsulfinsäure. Aus p-Toluolsulfinsäure in verdünnter, gelinde erwärmter alkoh. Lösung durch Schwefelwasserstoff (OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 211). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol) (MÄR.). F: 46° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 190), 48° (O., RÖ., *B.* **20**, 2091). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther (MÄR.). — Gibt in Eisessig mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd p.p-Ditolyldisulfoxyd (FRIES, VOLK). Liefert bei der Reduktion Thio-p-kresol (MÄR.; O., RÖ., *B.* **20**, 2091). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe unter Bildung von 2.6-Dimethylthianthren $CH_3 \cdot C_6H_3{<}^{S}_{S}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2676) (FRIES, VOLK).

Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd $C_9H_{12}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Aus dem Natriumsalz der p-Toluolthiosulfonsäure und Äthylbromid (OTTO, *B.* **15**, 129). — Dickes Öl, das an der Luft — durch Wasseranziehung (?) — bald krystallinisch erstarrt, beim Verweilen in einer trocknen Atmosphäre aber wieder flüssig wird (O.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol (O.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge oder Äthylmercaptan in Diäthyldisulfid und p-Toluolsulfinsäure (O.). Beim Erwärmen mit Natriumacetessigester entstehen geringe Mengen des Natriumsalzes des α-p-Tolylsulfon-acetessigsäure-äthylesters (s. o.); Hauptprodukt der Reaktion ist Diacetbernsteinsäureester (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 229, 237).

p.p-Ditolyldisulfoxyd, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Bei der Oxydation von Thio-p-kresol mit Salpetersäure (D: 1,3) (MÄRCKER, *A.* **136**, 83). Aus p.p-Ditolyldisulfid in Eisessig durch 30%iges Wasserstoffsuperoxyd (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1173).

Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Wasser (OTTO, v. GRUBER, *A*. **145**, 13; PAULY, O., *B*. **9**, 1640; vgl. auch P., O., *B*. **10**, 2181). Aus p-Toluolsulfinsäure, bei der Einw. von oxydierbaren Verbindungen, indem ein Teil des Sauerstoffs der Säure zur Oxydation abgegeben wird; so erhält man p.p-Ditolyldisulfoxyd beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von p-Toluolsulfinsäure in heißem Benzol (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 214), bei der Einw. von salzsaurem Hydrazin (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 223), von salzsaurem Phenylhydrazin (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 221), von Nitrosobenzol (BAMBERGER, RISING, *B*. **34**, 228, 239), von Phenylhydroxylamin (BA., RI., *B*. **34**, 241, 252), von N.N-Dibenzyl-hydroxylamin (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 231) und von Acetoxim (HÄ., *J. pr.* [2] **56**, 233) auf p-Toluolsulfinsäure. Bei der Einw. von „Dithioharnstoffdichlorid" (Bd. III, S. 194) auf p-toluolsulfinsaures Kalium, in Alkohol (REMSEN, TURNER, *Am*. **25**, 199). Bei der Einw. von Thioharnstoff auf p-Toluolsulfonsäurechlorid in Alkohol (RE., TU., *Am*. **25**, 197). — Tafeln (aus absol. Alkohol). Monoklin prismatisch (KÖBIG, FOCK, *B*. **15**, 132; *J*. **1882**, 1013; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 37). F: 76° (O., LÖWENTHAL, v. GRUBER, *A*. **149**, 102), 77,5° (BA., RI.), 78° (RE., TU.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther (O., L., v. G.). — Konz. Salpetersäure oxydiert zu 2-Nitro-toluolsulfonsäure-(4) (O., v. G., *A*. **145**, 14). Zink und Schwefelsäure reduzieren zu Thio-p-kresol (O., v. G., *A*. **145**, 14). p.p-Ditolyldisulfoxyd gibt beim Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° (O., RÖ., *B*. **19**, 1240) oder beim Kochen mit wäßr. Sodalösung (FROMM, *B*. **41**, 3409) p.p-Ditolyldisulfid und p-Toluolsulfinsäure. Beim Einleiten von H_2S in die erwärmte alkoh. Lösung entstehen p-Toluolsulfinsäure, p.p-Ditolyldisulfid und p.p-Ditolyltetrasulfid (O., RÖ., *B*. **20**, 2091). Beim Erwärmen von p.p-Ditolyldisulfoxyd mit 1 At.-Gew. Brom in Wasser entsteht das Bromid $2C_{14}H_{14}O_2S_2 + 2Br$ (s. u.); beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Wasser entsteht p-Toluolsulfonsäurebromid; erhitzt man p.p-Ditolyldisulfoxyd mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 120°, so entsteht eine Brom-p-toluolsulfonsäure (O., L., v. G.). p.p-Ditolyldisulfoxyd gibt mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2 2.6-Dimethyl-thianthren (Syst. No. 2676) (FRIES, VOLK, *B*. **42**, 1173). Beim Kochen mit 80%iger Natronlauge und Benzylchlorid entsteht p-Tolyl-benzylsulfon neben p.p-Ditolyldisulfid und p-Toluolsulfinsäure (FROMM, *B*. **41**, 3410).

Verbindung $C_{28}H_{28}O_4Br_2S_4 = 2C_{14}H_{14}O_2S_2 + 2Br$. *B*. Beim Erwärmen von in Wasser suspendiertem p.p-Ditolyldisulfoxyd mit 1 Mol.-Gew. Brom (OTTO, LÖWENTHAL, v. GRUBER, *A*. **149**, 105). — Nadeln (aus Benzol oder Äther). Leicht löslich in Äther und Benzol. — Zerfällt bei der Einw. von wäßr. Ammoniak in p-Toluolsulfonsäureamid, p.p-Ditolyldisulfid und HBr. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, HBr und p.p-Ditolyldisulfid.

Äthylen-bis-p-tolyldisulfoxyd $C_{16}H_{18}O_4S_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und Äthylenbromid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (OTTO, RÖSSING, *B*. **20**, 2088; OTTO, HEYDECKE, *B*. **25**, 1478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77° (O., R.; O., H.). Reichlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, weniger in Äther (O., R.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Äthan-disulfinsäure-(1.2), p-Toluolsulfinsäure und Diäthylentetrasulfid $\begin{matrix} H_2C\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3008) (O., H.). Alkoh. Kaliumsulfid erzeugt Diäthylentetrasulfid, Dithio-äthylenglykol und p-Toluolthiosulfonsäure (O., H.). Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure entstehen Diäthylentetrasulfid, Dithio-äthylenglykol, p-Toluolsulfinsäure und weiterhin Thio-p-kresol (O., H.).

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-p-tolyl-disulfoxyd („p-Tolylthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_5S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung (TROEGER, EWERS, *Ar*. **236**, 312). — Tafeln. F: 62—63° (T., E.). — Gibt in äther. Lösung mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [α-Carboxyacetonyl]-p-tolyl-disulfoxyds, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix} CO\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 376).

Phenyl-p-tolyl-disulfon, 4-Methyl-diphenyldisulfon $C_{13}H_{12}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B*. Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Benzolsulfonsäurechlorid, oder von benzolsulfinsaurem Natrium mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (KOHLER, MAC DONALD, *Am*. **22**, 224). — Tafeln. F: 166°. Etwas löslich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform.

[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-[4-methyl-phenyl]-disulfon, 4-Nitro-2.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{13}O_6NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B*. p-Toluolsulfinsaures Natrium wird mit Wasser und 1 Mol.-Gew. 5-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid erwärmt (KOHLER, MAC DONALD, *Am*. **22**, 224). — Prismen (aus Chloroform). F: 154°.

p.p-Ditolyldisulfon, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfon $C_{14}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure in Eisessig durch fein gepulvertes Kaliumpermanganat in der Kälte (HILDITCH, *Soc.* **93**, 1526). p-Toluolsulfinsaures Natrium wird mit Wasser zu einer Paste angerührt und mit 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfonsäurechlorid und etwas Äther erwärmt (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 222). Aus der Verbindung $C_8H_{10}O_3S$ (aus p-Toluolsulfinsäure und wäßr. Formaldehyd, s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510) durch $KMnO_4$ in Wasser oder Eisessig (v. MEYER, *C.* **1901 I**, 455). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 212° (K., MAC D.), 210° (v. M.), 221° (H.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform und Benzol (K., MAC D.). — Beständig gegen Säuren und wäßr. verd. Alkalien; beim Kochen mit konz. Kalilauge erfolgt Spaltung in p-Toluolsulfonsäure und p-Toluolsulfinsäure (K., MAC D.). Mit heißem Ammoniak entstehen p-Toluolsulfonsäureamid und p-toluolsulfinsaures Ammonium (v. M.; H.).

p.p-Ditolyltrisulfid, 4.4'-Dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{14}H_{14}S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2S_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol und SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 134). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 76—77°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

p.p-Ditolyltetrasulfid, 4.4'-Dimethyl-diphenyltetrasulfid $C_{14}H_{14}S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2S_4$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine erwärmte konz. alkoh. Lösung von p-Toluolsulfinsäure (OTTO, *J. pr.* [2] **37**, 211). Aus Thio-p-kresol und S_2Cl_2 (KLASON, *B.* **20**, 3414). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75° (O.). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (O.). — Wird von Kalilauge, Schwefelammonium, Quecksilber usw. langsam in Schwefel und p.p-Ditolyldisulfid zerlegt (O.).

Carboxymethyl-[x-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid, [x-Brom-p-tolylthio]-essigsäure, S-[x-Brom-p-tolyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Zersetzung des S-p-Tolyl-thioglykolsäure-S.S-dibromids (S. 422) für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln (PUMMERER, *B.* **42**, 2282). — Prismen (aus Benzol oder Chloroform). F: 120°.

Bis-[4-brommethyl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Bis-brommethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Br_2S = (CH_2Br \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 2 Mol.-Gew. Brom in p.p-Ditolylsulfon bei 160—180° (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 707). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat in Wasser Bis-[4-oxymethyl-phenyl]-sulfon. Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(4.4') oxydiert.

α-[4-Brommethyl-phenylsulfon]-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_4BrS = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Erhitzen von α-p-Tolylsulfon-isobuttersäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 342). — Amorphes Pulver. F: 103—104°. — Wird durch Erhitzen in Sodalösung nicht gespalten.

Bis-[4-dibrommethyl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Bis-dibrommethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{10}O_2Br_4S = (CHBr_2 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 120 g Brom in 40 g auf 170° erhitztes p.p-Ditolylsulfon (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 504). — Nädelchen (aus Benzol). F: 137°.

Seleno-p-kresol, p-Tolyl-selenmercaptan $C_7H_8Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeH$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Tolylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verd. Salzsäure, neben p.p-Ditolyldiselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 671). — Blättchen (aus Äther). F: 46—47°. — Oxydiert sich an der Luft rasch zum Diselenid.

p.p-Ditolylselenid, 4.4'-Dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Beim Erhitzen von Quecksilber-di-p-tolyl mit der berechneten Menge Selen in Benzol im geschlossenen Rohr auf 225—230° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (ZEISER, *B.* **28**, 1672). — Säulen (aus Alkohol). F: 69—69,5°. Kp_{16}: 196—196,5°.

p.p-Ditolylselenoxyd, 4.4'-Dimethyl-diphenylselenoxyd $C_{14}H_{14}OSe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeO$ und Salze vom Typus $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeAc_2$. *B.* p.p-Ditolylselenid-dichlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ entsteht durch Eintragen von p.p-Ditolylselenid in Salpetersäure (D: 1,4) und Versetzen der Lösung mit konz. Salzsäure (ZEISER, *B.* **28**, 1673). p.p-Ditolylselenid-dibromid bildet sich beim Eintragen der berechneten Menge Brom in die konz. äther. Lösung von p.p-Ditolylselenid, unter Kühlung (Z.). Das freie p.p-Ditolylselenoxyd erhält man aus dem p.p-Ditolylselenid-dichlorid mit verd. Natronlauge (Z.). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 90°. — p.p-Ditolylselenid-dichlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeCl_2$. Weißer Niederschlag. F: 177—178° (Zers.). — p.p-Ditolylselenid-dibromid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeBr_2$. Gelbrote Prismen. F: 162° (Zers.).

p.p-Ditolyldiselenid, 4.4'-Dimethyl-diphenyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Se_2$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Tolylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verd. Salzsäure, neben Seleno-p-kresol (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 671). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 47°.

p.p-Ditolyltellurid, 4.4'-Dimethyl-diphenyltellurid $C_{14}H_{14}Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$. *B.* Durch Erhitzen von Quecksilber-di-p-tolyl mit Tellur und etwas Benzol in einer CO_2-Atmosphäre im geschlossenen Rohr auf 225—230° (ZEISER, *B.* **29**, 1670). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. Kp_{16}: 210°.

p.p-Ditolyltellurid-dibromid, 4.4'-Dimethyl-diphenyltellurid-dibromid $C_{14}H_{14}Br_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge Brom in die äther. Lösung des p.p-Ditolyltellurids (ZEISER, *B.* **29**, 1671). — Hellgelbe Tafeln. F: 201°.

4. *Kresol-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o-, m- oder p-Kresol abzuleiten sind.*

Kohlensäure-tolylester-amid, Carbamidsäure-tolylester $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das rohe Kresol wird mit flüssigem $COCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt und in die äther. Lösung des destillierten Produktes (Chlorameisensäuretolylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$) Ammoniak geleitet (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 410). — Blättchen (aus Wasser). F: 125°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dichlorkresol vom Schmelzpunkt 112°, Chloroxybenzylchlorid vom Schmelzpunkt 112° $C_7H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Man läßt 10 Tle. o-Chlor-phenol, 30 Tle. 40%igen Formaldehyd, 150 Tle. konz. Salzsäure und 1 Tl. konz. Schwefelsäure 1 Stde. bei 50° stehen (BAYER & Co., D. R. P. 132475; *C.* **1902** II, 81). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112°.

Dichlorkresol vom Schmelzpunkt 93°, Chloroxybenzylchlorid vom Schmelzpunkt 93° $C_7H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Durch 8—14-tägiges Stehenlassen einer unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von 5 g o-Chlor-phenol mit 6 g 40%iger Formaldehydlösung (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2459). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 93°.

Dichlorkresol vom Schmelzpunkt 85°, Chloroxybenzylchlorid vom Schmelzpunkt 85° $C_7H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus p-Chlorphenol durch Einw. von Formaldehyd und Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 132475 *C.* **1902** II, 81). — F: 85°.

[3-Nitro-phenyl]-tolyl-sulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben m-Nitro-benzolsulfinsäure beim Kochen von m-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid mit Toluol, $AlCl_3$ und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* **278**, 257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Schwer löslich in Äther. — Wird mit Chromsäure in Eisessig zu [m-Nitro-phenylsulfon]-benzoesäure (Syst. No. 1069s) oxydiert.

5. *1¹-Oxy-1-methyl-benzol, ω-Oxy-toluol, Phenylcarbinol, Benzylalkohol* $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Vorkommen. Im Tuberosenöl und Tuberosenblütenöl frei und verestert (an Benzoesäure gebunden) (HESSE, *B.* **36**, 1465). Im Ylang-Ylangöl (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **34**, 2809), teils frei, teils an Essigsäure und Benzoesäure gebunden (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1902**, S. 64; Ber. April **1903**, S. 79; *C.* **1903** I, 1087). Im Akazienblütenöl (Cassieblütenöl) von Acacia Cavenia und Acacia Farnesiana (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 241, 250; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1903**, S. 16; Ber. April **1904**, S. 22; *C.* **1903** I, 1086; **1904** I, 1264). Im Tolubalsam an Zimtsäure und zum Teil auch an Benzoesäure gebunden (BUSSE, *B.* **9**, 830). Im Perubalsam an Benzoesäure und Zimtsäure gebunden (KRAUT, *A.* **152**, 129; vgl. SCHARLING, *A.* **97**, 168; KRAUT, *A.* **107**, 208; **109**, 255; DELAFONTAINE, *Z.* **1869**, 156; *J.* **1869**, 567; STRECKER, *J.* **1869**, 566; KACHLER, *B.* **2**, 514). Im Nelkenöl (MASSON, *C. r.* **149**, 631). Im flüssigen Storax an Zimtsäure gebunden (LAUBENHEIMER, *A.* **164**, 289; vgl. v. MILLER, *A.* **189**, 204). Im äther. Jasminöl frei (6%) und an Essigsäure gebunden (65%) (HESSE, MÜLLER, *B.* **32**, 771). Im Gardeniaöl an Essigsäure gebunden (PARONE, *C.* **1902** II, 703).

Bildung. Man setzt Brombenzol in Äther mit Magnesium um, gibt trocknes Polyoxymethylen hinzu, kocht 1—2 Tage, destilliert, wenn sich das bei der Reaktion entstehende Öl

nicht mehr vermehrt, den Äther teilweise ab, erwärmt den Rückstand nochmals 1 Stde. und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis (GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* **134**, 108). — Beim Kochen von Benzylchlorid mit 30 Tln. Wasser (NIEDERIST, *A.* **196**, 353). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 10 Tln. Wasser und 3 Tln. frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* **143**, 81). Bei mehrstündigem Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumcarbonat und 8 bis 10 Tln. Wasser (MEUNIER, *Bl.* [2] **38**, 159). Man behandelt Benzylchlorid mit Kaliumacetat und erwärmt das entstandene Benzylacetat mit alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **96**, 246; vgl. SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 167). Man setzt Benzylchlorid in Äther mit Magnesium um, leitet trocknen Sauerstoff ein und zersetzt mit Wasser (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1053). — Bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Natriumamalgam und Wasser (FRIEDEL, *J.* **1862**, 263; vgl. CHURCH, *A.* **128**, 301; FITTIG, AMMANN, *A.* **168**, 70). Aus Benzaldehyd in Äther durch die äquimolekulare Menge Natriumamid neben Benzamid und NH_3 (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **16**, 152). Durch elektrolytische Reduktion von Benzaldehyd, neben anderen Produkten (LAW, *Soc.* **91**, 755). Beim Behandeln von Benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **88**, 129). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzoesäure in salzsaurer Lösung (HERRMANN, *A.* **132**, 76). Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäure in alkoh.-schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden (METTLER, *B.* **38**, 1748). Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzoesäurealkylestern in alkoh.-schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden, neben Alkyl-benzyläthern (MET., *B.* **37**, 3694; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). Bei der elektrolytischen Reduktion der o-Jod-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure an Bleielektroden (MET., *B.* **39**, 2938). Man überschichtet flüssiges Natriumamalgam mit Benzoylchlorid und leitet einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff ein (LIPPMANN, *Bl.* [2] **4**, 249; *A.* **137**, 252; *J.* **1865**, 543). — Aus α-Amino-phenylessigsäure durch Einw. von lebender Hefe bei der alkoh. Gärung (EHRLICH, *B.* **40**, 1047).

Darstellung. Man schüttelt 10 Tle. Benzaldehyd mit einer Lösung von 9 Tln. KOH in 6 Tln. Wasser bis zur Bildung einer bleibenden Emulsion und läßt die Mischung über Nacht stehen. Zu dem abgeschiedenen Krystallbrei (Kaliumbenzoat) wird so viel Wasser gegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Diese schüttelt man erschöpfend mit Äther aus. Die äther. Lösung wird zur Entfernung von unverändertem Benzaldehyd mit Natriumdisulfitlösung behandelt und nach Abtrennung der Disulfitlösung sorgfältig mit Natronlauge gewaschen. Man filtriert dann die äther. Lösung, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert den zurückbleibenden Benzylalkohol, ohne ihn vorher zu trocknen (R. MEYER, *B.* **14**, 2394; MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1420; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 34).

Eigenschaften. Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 89—89,5°; Kp_{25}: 107°; Kp_{762}: 205,5° (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **64**, 256); Kp_{10}: 92,6°; Kp_{100}: 141,2°; Kp_{500}: 189,0°; Kp_{760}: 204,7° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 583); $Kp_{743,1}$: 204,5—205,5° (BRÜHL, *A.* **200**, 189); $Kp_{751,4}$: 206,5° (korr.) (KOPP, *A.* **94**, 313); Kp_{760}: 205,35° (LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 330). — D_0^0: 1,0628; $D_{15,4}^{15,4}$: 1,0507 (KOPP, *A.* **94**, 311); D_4^0: 1,0607; D_4^{25}: 1,0415; D_4^{50}: 1,0219 (WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 143); $D_4^{8,2}$: 1,05246 (CARRARA, *Ph. Ch.* **16**, 735); D_4^4: 1,0579; D_{15}^{15}: 1,0500; D_{25}^{25}: 1,0441; D_{50}^{50}: 1,0338; D_{100}^{100}: 1,0225 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1198); $D_4^{19,8}$: 1,0427 (EIJKMAN, *R.* **12**, 186); $D_4^{20,4}$: 1,0419 (GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 529), 1,0429 (BRÜHL, *A.* **200**, 190), 1,0463 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* 30, 10); D^{22}: 1,0412 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 245); $D_4^{21,4}$: 1,0459; $D_4^{71,4}$: 1,0078 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 95); D_4^{25}: 1,04163 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 395). — 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 4,0 Tle. Benzylalkohol (R. MEYER, *B.* **14**, 2395). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 537; in Anilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 48; in Dimethylanilin: AM., RI., *G.* **27** I, 60. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 477. — $n_\alpha^{19,8}$: 1,53541; $n_\beta^{19,8}$: 1,55251 (EIJKMAN, *R.* **12**, 186); n_α^{20}: 1,53474; n_D^{20}: 1,53955; n_γ^{20}: 1,56232 (BRÜHL); $n_\alpha^{21,5}$: 1,53500; $n_D^{21,5}$: 1,53987; $n_\beta^{21,5}$: 1,55228; $n_\gamma^{21,5}$: 1,56298 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 94); n_D^{25}: 1,53866 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 395). Veränderungen der Brechungsindices mit der Temperatur: FALK, *Am. Soc.* **31**, 94. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1343. — Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441, 447. Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521. Oberflächenspannung und Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. — Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 348; **26**, 235. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 895,267 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 4); bei konstantem Volum: 893,9 Cal., bei konstantem Druck: 894,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **6**, 340); bei konstantem Volum: 890,9 Cal., bei konstantem Druck: 891,8 Cal. (SCHMIDLIN, *C. r.* **136**, 1561; *A. ch.* [8] **7**, 250). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 315; **26**, 238. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1242. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 310; **9**, 133.

Chemisches Verhalten. Benzylalkohol liefert beim Leiten über fein verteiltes Kupfer bei etwa 300° Benzaldehyd und Wasserstoff; bei 380° treten daneben Kohlenoxyd, Kohlen-

dioxyd, Benzol und Toluol auf, entsprechend den Gleichungen: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH = C_6H_6 + CO + H_2$, $2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH = C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_6 + CO_2 + H_2$ (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 984). Benzylalkohol zersetzt sich in kupfernen Röhren bei 800—820° unter Bildung von Benzaldehyd, Benzol, CO und Wasserstoff (IPATJEW, *B.* **35**, 1055). Zerfall in Benzaldehyd und Wasserstoff erfolgt auch beim Erhitzen von Benzylalkohol im eisernen Rohr auf 400° (IPATJEW, *B.* **41**, 995). Beim Leiten von Benzylalkohol über eine glühende Platinspirale entsteht Benzaldehyd (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 43). Benzylalkohol liefert mit (gewöhnlicher) Salpetersäure in gelinder Wärme Benzaldehyd (CANNIZZARO, *A.* **88**, 129). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzoesäure (CAN., *A.* **88**, 129). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht in glatter Reaktion Toluol (KLAGES, *B.* **39**, 2589). Natrium reagiert mit Benzylalkohol in absol. Äther unter Bildung von Natriumbenzylat (LOWE, *A.* **241**, 374). Benzylalkohol geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° in Toluol über (GRAEBE, *B.* **8**, 1055). Beim Erhitzen von Benzylalkohol in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Eisen auf 350—360° entstehen Wasser, Toluol, Benzaldehyd und Dibenzyl (IPATJEW, *B.* **41**, 994; Ж. **40**, 490). Benzylalkohol wird bei 200° durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu Toluol und Hexahydrotoluol reduziert (IP., Ж. **38**, 88; *C.* **1906** II, 87). Beim Auflösen von Jod in Benzylalkohol entsteht eine Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + I_2$ (HILDEBRAND, GLASCOCK, *Am. Soc.* **31**, 26). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Benzylalkohol entsteht Benzylchlorid (CAN., *A.* **88**, 130). Das gleiche Chlorid entsteht auch bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Benzylalkohol (NORRIS, *Am.* **38**, 631). Analog entsteht mit konz. Bromwasserstoffsäure Benzylbromid (KEKULÉ, *A.* **137**, 190; NORRIS, *Am.* **38**, 631) und mit konz. Jodwasserstoffsäure Benzyljodid (NORRIS, *Am.* **38**, 631). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Jodphosphor (CAN., *Gm.* **3**, 38; vgl. KUMPF, *A.* **224**, 126). Bei der Destillation von Benzylalkohol mit konz. alkoh. Kalilauge werden Toluol und Benzoesäure gebildet (CAN., *A.* **90**, 253). Benzylalkohol geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Dibenzyläther über (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 634). Dibenzyläther entsteht auch beim Erhitzen von Benzylalkohol mit 30%iger Schwefelsäure auf 210—220° (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1421) oder mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CAN., *A.* **92**, 115). Benzylalkohol gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure Benzylnitrit (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 755). Gibt, mit Stickstofftrioxyd in Chloroform vermischt, zunächst Wasser ab und geht allmählich in Benzaldehyd über (COHEN, CALVERT, *Soc.* **71**, 1050). Bei Behandlung mit Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung findet ebenfalls zunächst Abspaltung von Wasser statt und darauf Bildung von Benzaldehyd; gießt man das frisch hergestellte Gemisch auf Eiswasser und neutralisiert die Salpetersäure, so bleibt in der Chloroformschicht ein leicht zersetzliches Öl der wahrscheinlichen Formel $C_7H_7O_3N$ (Phenylnitrocarbinol $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot OH$?) (Co., CAL., *Soc.* **71**, 1052). Dasselbe reagiert mit Dimethylanilin unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Methylphenylnitrosamin (Co., CAL., *Soc.* **73**, 163). Benzylalkohol gibt mit Thionylchlorid bei 180° Benzoylchlorid neben Benzylchlorid (BARGER, *Soc.* **93**, 567). Einw. von Borfluorid: CANNIZZARO, *A.* **92**, 114. Einw. von Borchlorid: COUNCLER, *J. pr.* [2] **18**, 396. Benzylalkohol verbindet sich mit $CaCl_2$ zu einer additionellen Verbindung (R. MEYER, *B.* **14**, 2395). Verhalten des Benzylalkohols beim Erhitzen mit verschiedenen anorganischen Salzen: ODDO, *G.* **31** I, 348. — Benzylalkohol gibt bei der Destillation mit Essigsäure und Schwefelsäure Benzylacetat (CAN., *A.* **88**, 130). Geschwindigkeit der Esterifizierung von Benzylalkohol mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1428. Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Benzylester zweibasischer Säuren vgl.: BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4094. Bindung von CO_2 durch Benzylalkohol in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 385. Benzylalkohol gibt beim Erhitzen mit salpetersaurem Harnstoff auf 100° Dibenzylharnstoff und Benzaldehyd, auf 130—140° neben anderen Produkten Carbamidsäure-benzylester (CAMPISI, AMATO, *B.* **4**, 412). Benzylalkohol gibt mit Benzol in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig Diphenylmethan (V. MEYER, WURSTER, *B.* **6**, 963). Dieses entsteht auch bei der Einw. von P_2O_5 auf Benzylalkohol in Benzol (NEF, *A.* **298**, 254; vgl. SCHICKLER, *J. pr.* [2] **53**, 372) sowie bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Benzylalkohol in Benzol (NEF, *A.* **298**, 255).

Giftwirkung des Benzylalkohols: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 370. — Verhalten von Pflanzen gegen Benzylalkohol: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **38** I, 695.

Verwendung von Benzylalkohol zur Herstellung von künstlichem Jasminblütenöl: HEINE & Co., D. R. P. 132425; *C.* **1902** II, 174.

Natriumbenzylat. *B.* Aus Benzylalkohol in absol. Äther durch Natrium (LOWE, *A.* **241**, 374). Zur Darst. vgl. BISCHOFF, *B.* **38**, 159. Beim Erhitzen von Natriumbenzylat auf 240—305° werden als Hauptprodukte Wasserstoff und Benzoesäure gebildet. Daneben entstehen in geringeren Mengen Toluol, Dibenzyl, Benzoin und Benzylalkohol (HIGLEY, *Am.* **37**, 305). Leitet man trockne Luft und Sauerstoff bei 45—55° über Natriumbenzylat, so werden neben Wasser Benzaldehyd, Natriumbenzoat und Na_2O_2 gebildet (HIGLEY, *Am.* **37**,

307). Natriumbenzylat bildet beim Erhitzen mit Äthylalkohol auf 220—230° γ-Phenylpropylalkohol $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, mit Propylalkohol und Homologen die Alkohole $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(R)\cdot CH_2\cdot OH$ (GUERBET, *C. r.* **146**, 300, 1405; *Bl.* [4] **3**, 503, 942; *C.* **1908** II, 866). Beim Erhitzen mit Benzylalkohol auf 220—230° entstehen Stilben, Dibenzyl, Toluol und Benzoesäure (GUERBET, *C.* **146**, 299; *Bl.* [4] **3**, 501; *C.* **1908** II, 866).

Funktionelle Derivate des Benzylalkohols.

Methyl-benzyl-äther $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Monochlordimethyläther (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1199; *C.* **1908** I, 716) oder Monobromdimethyläther (HAMONET, *C. r.* **136**, 814; *Bl.* [4] **3**, 257) in Äther. Beim Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und KOH (SINTENIS, *A.* **161**, 334). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriummethylat in Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 120° (BACON, *C.* **1906** II, 945). Beim Kochen von Benzylbromid mit Methylalkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1351). Neben Trimethylsulfoniumbromid und Benzylalkohol beim Erhitzen von Benzylbromid, Dimethylsulfid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 22). Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäuremethylester in methylalkoholisch-wäßr. Schwefelsäure (TAFEL, FRIEDERICHS, *B.* **37**, 3191; *B.* **40**, 3313 Anm.) oder äthylalkoholisch-wäßr. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **37**, 3694; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Flüssig. Kp_{732}: 169° (T., FR.); Kp_{760}: 170,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1190); Kp: 167—168° (S.), 168—169° (R.), 170° (H.), 174° (v. BR.). D_4^4: 0,9805; D_{15}^{15}: 0,9711; D_{25}^{25}: 0,9643 (P., *Soc.* **69**, 1190). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1241.

Äthyl-benzyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, *J.* **1856**, 581; SINTENIS, *A.* **161**, 330). Aus Benzylbromid und siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1351, 2594; v. HALBAN, *B.* **43**, 2071). Aus Benzylalkohol, absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (NEF, *A.* **298**, 255). Aus Dibenzyläther, absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (NEF). Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäureäthylester in alkoh.-wäßr. Schwefelsäure (TAFEL, FRIEDERICHS, *B.* **37**, 3190; *B.* **40**, 3313 Anm.; METTLER, *B.* **37**, 3695; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). Durch Kochen von N-Nitroso-N-benzylacetamid (Syst. No. 1701) mit Alkohol in Gegenwart von K_2CO_3, neben anderen Produkten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 79). Durch Erwärmen von N-Nitroso-N-benzylbenzamid mit Alkohol, neben anderen Produkten (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2645). Beim Erwärmen von N-nitroso-N-benzyl-sulfamidsaurem Kalium mit Alkohol (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 879). — Öl von aromatischem Geruch. Kp_{733}: 187—189° (TAF., FR.); Kp: 185° (CA.), 189° (v. BR.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. PE.). Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1343. — Zerfällt bei der Einw. von Chlor unter Kühlung durch eine Kältemischung unter Entwicklung von HCl und Bildung von Äthylchlorid und Benzaldehyd (SIN.). Wirkt Chlor auf siedenden Äthyl-benzyl-äther ein, so entsteht neben Äthylchlorid Benzoylchlorid (SIN.). Wirkt Chlor in der Kälte bei Gegenwart von Jod ein, so erhält man Äthyljodid und gechlorte Benzaldehyde (SIN.). Brom erzeugt in der Kälte HBr, Äthylbromid, Benzaldehyd, Benzoylbromid und Benzylbromid (PATERNÒ, *B.* **5**, 288). Gibt mit Eisessig und konz. Schwefelsäure Benzylacetat (NEF). Liefert mit siedendem Benzol in Gegenwart von P_2O_5 Äthylen (SCHICKLER, *J. pr.* [2] **53**, 370) und Diphenylmethan (NEF).

Propyl-benzyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Nitroso-N-benzylacetamid mit Propylalkohol in Gegenwart von K_2CO_3, neben anderen Produkten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 80). — Flüssig. Kp: 196°. Unlöslich in Wasser. Riecht angenehm. Ziemlich flüchtig.

Isobutyl-benzyl-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Isobutylalkohol und festem Kaliumhydroxyd (ERRERA, *G.* **17**, 196). Aus Benzylchlorid und Natriumisobutylat (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3006). — Flüssig. Kp_{743}: 211,5° bis 212,5° (korr.) (E.). — Salpetersäure (D: 1,51) wirkt heftig ein unter Bildung von Benzaldehyd und Isobutylnitrat (E.).

Benzyläther des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **[d-Amyl]-benzyl-äther** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. $Kp_{722,4}$: 231° bis 232°; D_4^{20}: 0,911; $n_D^{21,8}$: 1,4854; $[\alpha]_D^{22}$: 1,82 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 305).

Isoamyl-benzyl-äther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Isoamylalkohol und festem Kaliumhydroxyd (ERRERA, *G.* **17**, 197). — Flüssig. Kp_{748}: 236,5—237° (korr.). — Wird von Salpetersäure (D: 1,51) in Benzaldehyd und Isoamylnitrat übergeführt.

Isopropenyl-benzyl-äther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei der Destillation von β-Benzyloxy-crotonsäure (S. 438) (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1647). — Öl. Kp: 191° bis 192°.

Allyl-benzyl-äther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Benzylbromid und siedendem Allylalkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1352). — Ätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 204—205°.

[l-Menthyl]-benzyl-äther $C_{17}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus l-Menthol-natrium (S. 31) und Benzylchlorid in siedender Toluollösung (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 611; *C.* **1902** II, 1238). — D_4^{20}: 0,95131. $[\alpha]_D$: —94,62°.

[d-Bornyl]-benzyl-äther $C_{17}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von d-Borneol-natrium mit Benzylchlorid (HALLER, *C. r.* **112**, 1494). — Öl, das nach bitteren Mandeln riecht. Kp_{70}: 215—216°.

[l-Bornyl]-benzyl-äther $C_{17}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von l-Borneol-natrium mit Benzylchlorid (HALLER, *C. r.* **112**, 1494). — Öl, das nach bitteren Mandeln riecht. Kp_{30}: 215—216°.

Phenyl-benzyl-äther $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und Phenolkalium in Alkohol bei 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* **143**, 81; STAEDEL, *A.* **217**, 44). Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Benzylalkohol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3434). Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäurephenylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden (METTLER, *B.* **38**, 1752; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). Aus Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid und Phenolnatrium bei etwa 300° (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1801). — Blättchen (aus Alkohol). F: 38—39° (SINTENIS, *A.* **161**, 337), 39° (ST.), 40° (B., v. H.). Kp: 286—287° (SIN.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in Phenol und Benzylchlorid (SIN.). Einw. von SO_2Cl_2: PERATONER, *G.* **28** I, 238.

[x-Chlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Phenylbenzyl-äther durch Chlorieren bei Gegenwart von HgO (SINTENIS, *A.* **161**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Benzylchlorid und ein Chlorphenol gespalten.

[2.4-Dichlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}OCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 92). — Würfelförmige Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 61—62°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9OCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlorphenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AU., *A.* **357**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich. — Ist durch HBr in Eisessiglösung sowie durch alkoh. Natronlauge spaltbar.

Pentachlorphenyl-benzyl-äther $C_{13}H_7OCl_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6Cl_5$. *B.* Durch Erwärmen von Pentachlorphenol-silber mit Benzyljodid (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4020). — Prismen (aus Benzol). F: 167—168°. Leicht löslich, außer in Wasser.

[2-Brom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Bromphenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 90). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation. Mit organischen Lösungsmitteln mischbar. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[4-Brom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Bromphenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AU., *A.* **357**, 90). Aus Phenyl-benzyl-äther durch Bromieren bei Gegenwart von HgO (SINTENIS, *A.* **161**, 343). — Schwach rosa gefärbte Nadeln (aus Alkohol). F: 59—59,5° (S.), 64—65° (AU.). Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol (AU.). — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge (AU.).

[2.4-Dibrom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AU., *A.* **357**, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AU., *A.* **357**, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich. — Ist durch HBr in Eisessiglösung sowie durch alkoh. Natronlauge spaltbar.

Pentabromphenyl-benzyl-äther $C_{13}H_7OBr_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6Br_5$. *B.* Aus Pentabromphenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AU., *A.* **357**, 92).

— Nadeln (aus Eisessig). F: 203—204°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in Äther und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Ligroin. — Ist durch HBr in Eisessiglösung sowie durch alkoh. Natronlauge spaltbar.

[2.6-Dijod-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}OI_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3I_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dijod-phenol in Alkohol mit Benzylchlorid und Kali (BRENANS, *C. r.* **134**, 358; *Bl.* [3] **27**, 400; vgl. B., *Bl.* [3] **25**, 821). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Benzol). F: 74,5°.

[2.4.6-Trijod-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9OI_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2I_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trijod-phenol in Alkohol mit Benzylchlorid und KOH (BRENANS, *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 821). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°.

[2-Nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und o-Nitro-phenol-Kalium, in siedendem Alkohol (KUMPF, *A.* **224**, 121). — Krystalle. F: 29°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und p-Nitro-phenol-Kalium in siedendem Alkohol (KUMPF, *A.* **224**, 123; SPIEGEL, SABBATH, *B.* **34**, 1944). — Prismen (aus Alkohol); Nadeln (aus Äther). F: 106° (K.), 108° (SP., SA.). Unlöslich in Wasser (SP., SA.); in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und warmem Eisessig (K.).

[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenol durch Benzylierung (Höchster Farbw., D. R. P. 142899; *C.* **1903** II, 83). — F: 86°.

[4-Brom-2-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenol-Kalium und Benzylchlorid in Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] **32**, 57). Aus 4-Brom-2-nitro-phenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 92). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5° (ROLL, HÖLZ), 84—85° (AU.). 88—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 142899; *C.* **1903** II, 83). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther, Chloroform oder Benzol (ROLL, HÖLZ). — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge (AU.).

[2-Brom-4-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-phenol-Barium und Benzylchlorid in Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] **32**, 58). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). F: 125,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

[4.6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol-Silber und Benzylchlorid in Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] **32**, 57). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 64,5°.

[2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol-Kalium und Benzylchlorid in Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] **32**, 58). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 93,5°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von 2.4-Dinitro-phenol-Silber mit Benzyljodid (KUMPF, *A.* **224**, 128). — Blättchen (aus Eisessig). F: 149°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch alkoh. Kalilauge verseift. Mit alkoh. Ammoniak entstehen Benzylalkohol und 2.4-Dinitro-anilin.

[2.6-Dinitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenol-Silber und Benzyljodid (KUMPF, *A.* **224**, 130). — Prismen (aus Eisessig). F: 76°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Eisessig.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-benzyl-äther, Pikrinsäurebenzyläther, Benzylpikrat $C_{13}H_9O_7N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus pikrinsaurem Silber und Benzyljodid (KUMPF, *A.* **224**, 131). — Fast farblose Prismen aus Benzol (K.). Fast farblose Platten aus Alkohol (JACKSON, BOOS, *Am.* **20**, 453). F: 145° (J., GAZZOLO, *Am.* **23**, 394), 147° (K.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (K.). — Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Ammoniak unter Bildung von Benzylalkohol und 2.4.6-Trinitro-anilin, beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Benzylalkohol und Kaliumpikrat (K.). Gibt beim Kochen mit Eisessig Benzylacetat (K.).

Verbindung mit Natriumbenzylat $C_{13}H_9O_7N_3 + NaO\cdot C_7H_7$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Natriumbenzylat (J., B., *Am.* **20**, 452). — Rote fluorescierende Nadeln. — Wird durch Wasser unter Bildung von Pikrinsäurebenzyläther zersetzt (J., B., *Am.* **20**, 452). Bei 1/2-stdg. Erhitzen mit Methylalkohol entsteht die Verbindung $(O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3 + NaO\cdot CH_3$ (J., G., *Am.* **23**, 394).

o-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresolkalium in siedendem Alkohol mit Benzylchlorid (STAEDEL, *A.* **217**, 45). — Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Kp: 285—290°.

[6-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-o-kresol-Kalium, Benzylchlorid und Alkohol auf dem Wasserbade (SPIEGEL, MUNBLIT, *B.* **39**, 3246). — Rötliches Öl. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[4-Brom-6-nitro-2-methyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-6-nitro-o-kresol durch Benzylierung (Höchster Farbw., D. R. P. 142899; *C.* **1903** II, 83). — Öl.

m-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresolkalium in Alkohol mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade (STAEDEL, *A.* **217**, 47). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 43°. Kp: 300—305°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[2.4.6-Trijod-3-methyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{11}OI_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6HI_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-m-kresol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. — Durch HBr in Eisessig sowie durch alkoh. Natronlauge spaltbar.

p-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresolkalium in Alkohol mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade (STAEDEL, *A.* **217**, 44). — Krystallisiert aus Alkohol in Plättchen oder auch in sechsseitigen Säulen. F: 41°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (ST., *A.* **217**, 45). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 12° Benzaldehyd, 3.5-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitro-benzyl-nitrat und [2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl] [4-nitro-benzyl]-äther (ST., *A.* **217**, 180, 208; FRISCHE, *A.* **224**, 147).

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-p-kresol-Kalium und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade (FRISCHE, *A.* **224**, 142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54°. Leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Liefert mit gekühlter Salpetersäure (D: 1,51) Benzaldehyd, 3.5-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitro-benzyl-nitrat und [2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther.

[2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.6-Dinitro-p-kresols und Benzyljodid (FRISCHE, *A.* **224**, 143). — Weißlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. — Gibt mit gekühlter Salpetersäure (D: 1,51) [2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther. Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° unter Bildung von Benzylalkohol und 3.5-Dinitro-4-amino-1-methyl-benzol.

Dibenzyläther (Benzyläther) $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2O$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf etwa 190°, neben anderen Produkten (LIMPRICHT, *A.* **139**, 308, 313). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit wenig 30%iger Schwefelsäure auf 210—220° (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1421). Aus Benzylalkohol mittels konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 634). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CANNIZZARO, *A.* **92**, 115). Beim Kochen von Benzylalkohol mit geringen Mengen gewisser anorganischer Salze (ODDO, *G.* **31** I, 348). Aus Natriumbenzylat in Äther mit Benzylchlorid (LOWE, *A.* **241**, 374). Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäurebenzylester in 90%iger alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **38**, 1752). — Flüssig. Kp: 295—298° (korr.) (LOWE); Kp_{760}: 290—293°; Kp_{11}: 160° (MEIS.); Kp_{90}: 223,5—224°; Kp_{20}: 200—201° (ODDO). D^{16}: 1,0359 (LOWE). Brechungsvermögen: LOWE. — Zersetzt sich beim Stehen an der Luft allmählich unter Bildung von Benzaldehyd (ODDO). Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium in Toluol und Benzaldehyd, der teilweise zu Benzoesäure oxydiert, teilweise zu Benzoin polymerisiert wird (ODDO, *G.* **31** I, 367). · Liefert bei längerem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150° oder mit festem Kaliumhydroxyd oder Natronkalk auf 200° langsam Toluol und Benzoesäure (BACON, *Am.* **33**, 97). Gibt mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure Äthyl-benzyl-äther, mit Eisessig und konz. Schwefelsäure Benzylacetat (NEF, *A.* **298**, 255).

Glycerin-α.α'-dibenzyläther $C_{17}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt langsam Epichlorhydrin mit KOH und fügt dazu tropfenweise Benzylalkohol hinzu (ZUNINO, *R. A. L.* [5] **9** I, 311). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 157—158°. D^{15}: 0,918.

Formaldehyd-dibenzylacetal, Methylenglykol-dibenzyläther, Methylendibenzyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2CH_2$. *B.* Aus Methylenchlorid und Natriumbenzylat bei 150° (ARNHOLD, *A.* **240**, 201). Beim Erhitzen von Methylensulfat (Bd. I, S. 579) mit Benzylalkohol (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 832; *Bl.* [3] **21**, 1060). Aus Chlormethyl-acetat und Benzylalkohol (DESCUDÉ, *Bl.* [3] **27**, 1217; **29**, 48). — Dickes Öl. Siedet oberhalb 360° (A.); siedet gegen 330° (DEL.); siedet unter gewöhnlichem Druck bei 280° mit geringer Zers.

(DES., *Bl.* [3] **27**, 1218); Kp_{13}: 188—190° (DES., *Bl.* [3] **29**, 48). D^{20}: 1,053 (A.); D^{23}: 1,046 (DES.). Unlöslich in Wasser (DES.). — Wird durch Mineralsäuren unter Bildung von Formaldehyd zersetzt (DES.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure unter Bildung eines festen Körpers und Entwicklung von Formaldehyd intensiv blutrot (DES.).

Benzyl-l-arabinosid $C_{12}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot \underbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}_{O} \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Sättigen eines stark gekühlten Gemenges von 5 g Arabinose und 20 g Benzylalkohol mit HCl (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **27**, 2482). — Nadeln oder Blättchen. F: 172—173° (korr.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Benzyl-d-lyxosid $C_{12}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot \underbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}_{O} \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man behandelt ein Gemisch von 1 g d-Lyxose und 4 ccm Benzylalkohol mit Chlorwasserstoff, bis die Lyxose vollständig gelöst ist (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1908** I, 120). — Krystalle (aus Wasser). F: 144°. Rechtsdrehend.

Ameisensäure-benzylester, Benzylformiat $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit einem kleinen Überschuß von Natriumformiat in Gegenwart von konz. Ameisensäure auf 140° im geschlossenen Rohr (BACON, *C.* **1908** II, 945). Aus 1,1 Mol.-Gew. Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (Bd. II, S. 165) und 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 421; D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Riecht angenehm fruchtartig. Kp_{747}: 202—203° (BÉ.); Kp_{10}: 84—85° (BA.). D^{23}: 1,081 (BÉ.).

Formiminobenzyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:NH$. — **Hydrochlorid.** *B.* Aus Benzylalkohol, Blausäure und HCl in Äther (PINNER, *B.* **16**, 1644). Blättchen.

Essigsäure-benzylester, Benzylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* Im Jasminblütenextrakt (HESSE, *B.* **33**, 1588). Als Hauptbestandteil im äther. Jasminöl (H., MÜLLER, *B.* **32**, 565). Im Gardeniaöl (PARONE, *C.* **1902** II, 703). — *B.* Durch gemäßigte Oxydation von Toluol mittels CrO_3 oder $KMnO_4$ in Eisessig (BOEDTKER, *Bl.* [3] **25**, 851). Aus Benzylchlorid und alkoh. Kaliumacetat (CANNIZZARO, *A.* **96**, 246). Dabei entstehen neben Benzylacetat Benzylalkohol, Essigester und bisweilen auch Äthylbenzyläther; je höher die Temperatur steigt, um so weniger Benzylacetat wird gebildet (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 162). Durch 20—30-stdg. Kochen von 150 g Benzylchlorid mit 110 g entwässertem Kaliumacetat und 200 g Eisessig am Rückflußkühler unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 164; D. R. P. 41507; *Frdl.* **1**, 577). Aus Benzylchlorid und Bleiacetat in Eisessiglösung (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 289). Einfluß verschiedener Metallchloride (besonders $BiCl_3$) auf die Bildung von Benzylacetat aus Benzylchlorid und Eisessig: BÉHAL, *C. r.* **147**, 1479. Bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* **99**, 130). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (TIEMANN, *B.* **19**, 355). — Nach Birnen riechende Flüssigkeit. Kp: 206° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 320); Kp_{10}: 92,5—93°; Kp_{25}: 110—111°; Kp_{762}: 216° (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **64**, 256). D^{15}: 1,062 (HESSE, MÜLLER, *B.* **32**, 776); $D^{16,5}$: 1,0570 (Co., Ho., *A.* **193**, 320); D^{21}: 1,0400; $D^{22,5}$: 1,03814 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). n_D^{21}: 1,5242; $n_D^{22,5}$: 1,5227 (GL.). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. — Benzylacetat wird bei 150—170° durch Chlor unter Bildung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid gespalten (SE., *J. pr.* [2] **39**, 168). Läßt man Bromdampf auf Benzylacetat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man o- und p-Brom-benzylbromid, neben anderen Produkten (SE., *J. pr.* [2] **39**, 170); erfolgt die Einw. nahe beim Siedepunkt des Benzylacetats, so entstehen neben etwas Brombenzylbromid Acetylbromid und Benzoylbromid (SE., *J. pr.* [2] **39**, 172). Erwärmt man Benzylacetat mit Natrium und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man als Hauptprodukte Hydrozimtsäurebenzylester und Dibenzyläther; daneben entstehen Zimtsäure, Benzylacetessigester, Benzylalkohol und Toluol (BACON, *Am.* **33**, 94; vgl. Co., Ho., *A.* **193**, 300). Beim Erhitzen von Benzylacetat mit absol. Alkohol und entwässertem Natriumacetat auf 160° wird quantitativ Benzylalkohol gebildet (SE., *J. pr.* [2] **39**, 163). — Verwendung zur Herstellung von künstlichem Jasminöl: HEINE & Co., D. R. P. 132425; *C.* **1902** II, 174. — Quantitative Bestimmung im Jasminöl: HESSE, MÜLLER, *B.* **32**, 773.

Chloressigsäure-benzylester, Benzyl-chloracetat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 27 g Benzylalkohol und 27 g Chloressigsäure auf dem Wasserbade mittels HCl (SEUBERT, *B.* **21**, 282). — Dickes Öl, das nach Hyazinthen riecht. Kp_9: 147,5°. D_4^{4}: 1,2223. n_D^{4}: 1,5246.

Dichloressigsäure-benzylester, Benzyl-dichloracetat $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloressigsäure und Benzylalkohol auf dem Wasserbade mittels HCl

(SEUBERT, *B.* **21**, 283). — Dicke, nach Orangen riechende Flüssigkeit. Kp_{60}: 179°. D_4^1: 1,3130. $n_D^{17,7}$: 1,5268.

Trichloressigsäure-benzylester, Benzyl-trichloracetat $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloressigsäure und Benzylalkohol auf dem Wasserbade mittels HCl (SEUBERT, *B.* **21**, 283). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{50}: 178,5°. D_4^1: 1,3887. $n_D^{19,8}$: 1,5288.

Propionsäure-benzylester, Benzylpropionat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von propionsaurem Kalium mit Alkohol und Benzylchlorid (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 311). — Flüssig. Kp: 219—220°. $D_{17,5}^{15,5}$: 1,0360. Einw. von Natrium: C., H., *A.* **193**, 312; BACON, *Am.* **33**, 96.

Buttersäure-benzylester, Benzylbutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von buttersaurem Kalium mit Alkohol und Benzylchlorid (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 317). Beim Erhitzen von molekularen Mengen Natriumbutyrat, Buttersäure und Benzylchlorid auf 200° (BACON, *C.* **1908 II**, 945). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 238—240° (C., H.). $D_{17,5}^{16}$: 1,016 (C., H.). — Einw. von Natrium: C., H., *A.* **193**, 318; B., *Am.* **33**, 96.

Isobuttersäure-benzylester, Benzylisobutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kocht isobuttersaures Kalium mit Benzylchlorid und etwas Alkohol (HODGKINSON, *A.* **201**, 168). — *Darst.* Durch Einw. von isobuttersaurem Blei auf Benzylchlorid (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 289). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 228° (H.,), 229—231° (Bo.). $D_{17,5}^{18}$: 1,0160 (H.); D^{23}: 1,0058 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). n_D: 1,4910 (GL.). — Über die Einw. von Natrium vgl.: BACON, *Am.* **33**, 96.

Benzylester der rechtsdrehenden oder d-Valeriansäure, Benzyl-d-valerianat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{730}: 246—250°; D_4^{20}: 0,982; $n_D^{20,4}$: 1,4922 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 297). $[\alpha]_D^{20}$: + 6,95° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 550).

Isovaleriansäure-benzylester, Benzylisovalerianat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und isovaleriansaurem Natrium (BAYER & Co., D. R. P. 165897; *C.* **1906 I**, 512; vgl. BACON, *C.* **1908 II**, 945). Aus Isovalerylchlorid und Natriumbenzylat (BACON). Aus Benzylalkohol und Isovalerylchlorid in Gegenwart von Pyridin (BAY. & Co.). Aus Isovaleriansäure, Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure (BAY. & Co.). Aus Chlorameisensäure-benzylester und isovaleriansaurem Natrium (BAY. & Co.). Aus Isovaleriansäureanhydrid und Benzylalkohol (BAY. & Co.). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{16}: 136° (BAY. & Co.).

α-Heptin-α-carbonsäure-benzylester $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C{:}C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. Kp_{16-18}: 184—190°; D^0: 1,023 (MOUREU, D. R. P. 133631; *C.* **1902 II**, 553).

Oxalsäure-dibenzylester, Dibenzyl-oxalat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und Silberoxalat (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 341). Beim Erhitzen von Diphenyl-oxalat mit Benzylalkohol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3441). — Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 80,5° (BE., K.), 80—81° (BI., v. H.). Kp_{14}: 235° (BI., v. H.). Zersetzt sich etwas beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (BE., K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol (BE., K.). — Verseifungsgeschwindigkeit: BI., v. H., *B.* **35**, 3433.

Oxalsäure-benzylester-amid, Oxamidsäure-benzylester $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen von Oxamätbanchlorid $H_2N\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Benzylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* **13**, 507). — Nadeln. F: 134—135°.

Malonsäure-dibenzylester, Dibenzyl-malonat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus malonsaurem Silber und Benzylchlorid in Benzol auf dem Wasserbade (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3457). — Öl. Kp_{14}: 234,5° (Zers.).

Bernsteinsäure-monobenzylester, Monobenzyl-succinat $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit Benzylalkohol, neben Dibenzyl-succinat (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4078). — Krystalle. F: 59°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Bernsteinsäure-phenyl-benzylester, Phenyl-benzyl-succinat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes des Bernsteinsäuremonophenylesters mit Benzylchlorid in Toluol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4077). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51°. Kp_5: 245—250°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin und Wasser.

Bernsteinsäure-dibenzylester, Dibenzyl-succinat $C_{18}H_{18}O_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid oder Bernsteinsäure mit Benzylalkohol auf 180—190° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4079). Aus bernsteinsaurem Silber und

Benzylbromid (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* 11, 256) oder Benzyljodid (R. MEYER, MARX, *B.* 41, 2460). Beim Kochen von Bernsteinsäuredichlorid mit Benzylalkohol in Benzol (B., v. H.). Beim Kochen von Bernsteinsäuredichlorid mit Natriumbenzylat in absol. Äther (ME., MA.). — Blättchen (aus Alkohol); flache Säulen (aus Benzin). F: 41,5—42,5° (DEL Z., G.), 45° (B., v. H.), 49—50° (ME., MA.). Kp_{14}: 238° (B., v. H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (ME., MA.).

Dibenzylester der hochschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Dibrom-bernsteinsäure (vgl. Bd. II, S. 623) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CHBr-]_2$. Aus $\alpha.\alpha'$-dibrom-bernsteinsaurem Silber und Benzyljodid auf dem Wasserbade (R. MEYER, MARX, *B.* 41, 2467). Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-bernsteinsäuredichlorid und Benzylalkohol (ME., MA.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzin und Eisessig.

Glutarsäure-dibenzylester $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Glutarsäure und Benzylalkohol auf 190° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4084). Durch Erhitzen von glutarsaurem Silber mit Benzylchlorid auf 140—150° (B., v. H.). — Flüssig. Kp_{14}: 248°.

Fumarsäure-dibenzylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fumarsäure und Benzylalkohol bei 185° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4089). — Aus fumarsaurem Silber und Benzylchlorid in siedendem Xylol (B., v. H.). Beim Kochen von Fumarsäure-diphenylester mit Benzylalkohol (B., v. H.). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Benzylalkohol auf 165—170° (B., v. H.). Aus dem Maleinsäure-dibenzylester mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht (B., v. H.). — Prismen (aus Ligroin). F: 64°. Kp_{14}: 239°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Äther, sonst leicht löslich.

Maleinsäure-dibenzylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus maleinsaurem Silber und Benzylchlorid in siedendem Xylol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4090). — Öl. Kp_{14}: 241°. — Wird durch Brom in Chloroform im Sonnenlicht in den Fumarsäure-dibenzylester (s. o.) umgewandelt.

Kohlensäure-phenylester-benzylester, Phenyl-benzyl-carbonat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-phenylester und Benzylalkohol bei 160° (MOREL, *Bl.* [3] 21, 819, 820). — Kp_{30}: 180—190°. D^0: 1,1366. $n_D^{15,7}$: 1,49141.

Kohlensäure-pentachlorphenylester-benzylester, Pentachlorphenyl-benzyl-carbonat $C_{14}H_7O_3Cl_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_5$. *B.* Aus Pentachlorphenol und Benzylalkohol in Natronlauge mittels Phosgens in Toluol bei 60—70° (BARRAL, *C. r.* 131, 680). — Nadeln. F: 116°.

Kohlensäure-dibenzylester, Dibenzyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2CO$. *B.* Aus 40 g Benzylalkohol und 95 g einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 3434). Aus Natriumbenzylat und Phosgen in Toluol; Ausbeute 60—66% der Theorie (BISCHOFF, *B.* 36, 159). — Prismen. F: 29° (B.). Kp_{14}: 203,5° (B., v. H.). — Verseifungsgeschwindigkeit: B., v. H., *B.* 35, 3433. Wird beim Erhitzen mit Phenol nicht verändert (B.).

Kohlensäure-benzylester-chlorid, Chlorameisensäure-benzylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Benzylalkohol auf Phosgen bei —8° (THIELE, DENT, *A.* 302, 257). Man läßt Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin, Chinolin oder Antipyrin auf Benzylalkohol einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 118536, 118537; *C.* 1901 I, 651). — Stechend riechendes Öl. Kp_{20}: 103° (TH., D.). — Geht beim Erhitzen auf 100—155° unter Abspaltung von CO_2 in Benzylchlorid über (TH., D.).

Kohlensäure-benzylester-amid, Carbamidsäure-benzylester $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylalkohol und Chlorcyan (CANNIZZARO, *B.* 4, 412) oder Cyanurchlorid (CAN., *B.* 3, 518). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (CAMPISI, AMATO, *J.* 1871, 732; *B.* 4, 412). Durch Einw. von NH_3 auf Chlorameisensäure-benzylester in Benzol (THIELE, DENT, *A.* 302, 258). — Blätter (aus Wasser). F: 86°; sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, schwer in heißem Wasser; zerfällt beim Erhitzen auf 220° unter Bildung von Benzylalkohol und Cyanursäure (CAN.).

Kohlensäure-benzylester-ureid, Allophansäure-benzylester $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Benzylalkohol (W. TRAUBE, *B.* 22, 1573). — Nadeln (aus Wasser). F: 183°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Senfölameisensäure-benzylester $C_9H_7O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NCS$. *B.* Aus Chlorameisensäure-benzylester in Benzol mit Rhodannatrium (DIXON, *Soc.* 89, 903). — Wurde nur in Lösung erhalten. Liefert mit Anilin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$.

N-Carbomethoxy-monothiocarbamidsäure-O-benzylester $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Senfölameisensäuremethylester (Bd. III, S. 174) und Benzylalkohol in Benzol (DORAN, *Soc.* **79**, 912). — Nadeln. F: 103°.

N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-benzylester $C_{11}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Senfölameisensäureäthylester (Bd. III, S. 174) und Benzylalkohol in Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 334). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66—67°. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, sehr leicht löslich in Chloroform.

Dithiokohlensäure-O-benzylester, Benzylxanthogensäure $C_8H_8OS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man das aus 23 g Natrium und 106 g Benzylalkohol erhältliche Natriumbenzylat mit 200 ccm Äther verreibt und unter Kühlung nach und nach 85 g CS_2 hinzugibt (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 79). — $NaC_8H_7OS_2$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform.

[Benzylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und benzylxanthogensaurem Natrium in siedender alkoh. Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Eisessig.

N-Methyl-N'-[benzylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und benzylxanthogensaurem Natrium in siedender alkoh. Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 80). — Nadeln. F: 189—190°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther und Eisessig.

Benzyloxyessigsäure-äthylester, Benzylätherglykolsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 5 g Diazoessigester mit 4,75 g Benzylalkohol (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 357). — Flüssig. Kp_{12}: 153—154°.

Benzyloxyacethydrazid, Benzylätherglykolsäurehydrazid $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 10,5 g Benzylätherglykolsäureester mit 5,4 g Hydrazinhydrat auf 120° (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 364). — Öl. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt.

Äthoxyessigsäure-benzylester, Äthylätherglykolsäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von Äthoxyessigsäure und Benzylalkohol in der Kälte mit HCl (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 491); *Bl.* [4] **1**, 367). — Flüssig. Kp_{21}: 155°.

β-Benzyloxy-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2- bis 3-stdg. Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der β-Chlor-isocrotonsäure (aus 12 g Säure) oder der β-Chlor-crotonsäure in heißem Benzylalkohol mit 2,3 g Natrium in Benzylalkohol auf 100° (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1646). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121,5—122°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in CO_2, Aceton und Benzylalkohol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Isopropenyl-benzyl-äther (S. 431).

Inakt. Mercapto-bernsteinsäure-dibenzylester, dl-Thioäpfelsäure-dibenzylester $C_{18}H_{18}O_4S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Thioäpfelsäure und Benzylalkohol durch HCl (ROSENHEIM, STADLER, *B.* **38**, 2689). — Flüssig. Kp: 250—280° (Zers.).

β-Benzyloxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3){:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des α-Cyan-acetessigesters (Bd. III, S. 796) und Benzylchlorid (HALLER, *C. r.* **130**, 1225). — F: 113°.

Brenztraubensäure-benzylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Brenztraubensäure und Benzylalkohol und fraktioniert das Produkt im Vakuum (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 483; *A. ch.* [7] **9**, 502). — Flüssig. Kp_{36}: 103—104°; Kp: 207—208°. D^{14}: 1,090. — Liefert mit Anilin die Verbindung $C_{25}H_{22}O_3N_2 = CH_3\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_7H_7$ (?) vom Schmelzpunkt 173—174°.

Semicarbazon des Brenztraubensäure-benzylesters $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 176° (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 985).

Acetessigsäure-benzylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylalkohol und Acetessigsäureäthylester bei 160° (BACON, SHAKLEE, *Am.* **33**, 79). — Öl, das einen dem Acetessigester ähnlichen Geruch besitzt. Kp_{16}: 162—164°; Kp_{760}: ca. 270° (geringe Zers.) (B., S.). Unlöslich in Alkalicarbonat, unzersetzt löslich in kalter wäßr. Natronlauge (B., S.). Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine blutrote Färbung (B., S.). — $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$. Grüne gefiederte Krystalle (aus Benzol). F: 156° (HIGLEY, *Am.* **37**, 310).

Schwefelsäure-monobenzylester, Benzylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat mit Benzylalkohol (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 832; *Bl.* [3] **21**, 1059). — $KC_7H_7O_4S$. Nadeln, bei 100° beständig (D.). Tafeln; F: 233° (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 49). — $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 4H_2O$ (D.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2$. Krystalle (aus 80 vol.-%igem Alkohol (D.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Lösung) (D.).

Thioschwefelsäure-S-benzylester, Benzyl-thioschwefelsäure, Benzylunterschweflige Säure $C_7H_8O_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 20 g Benzylchlorid mit 30 g Natriumthiosulfat, 52 g Wasser und 20 g Alkohol (PURGOTTI, *G.* **20**, 25). Man erhält die freie Säure durch Zerlegen des Bariumsalzes mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure (PU.). — Nadeln und schiefe Prismen. F: 74—75°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzylmercaptan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ und Schwefelsäure (PU.). — $NaC_7H_7S_2O_3$. Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (PU.). Zerfällt bei der trocknen Destillation in SO_2, Na_2SO_4 und Dibenzyldisulfid (PU.). Gibt bei der Elektrolyse in Gegenwart von Sodalösung Dibenzyldisulfid (PRICE, TWISS, *Soc.* **91**, 2026). Gibt bei der Einw. von Natronlauge Dibenzyldisulfid, Thiobenzoesäure, Benzoesäure, Benzylsulfinsäure und schweflige Säure (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3817; vgl. PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1399; *B.* **41**, 4375). Geht beim Kochen mit Quecksilberchloridlösung in das Salz $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ über (PU.).

Selenoschwefelsäure-Se-benzylester, Benzyl-selenoschwefelsäure $C_7H_8O_3SSe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man eine aus K_2SO_3 und Selen in wäßr. Alkohol dargestellte Kaliumselenosulfatlösung mit Benzylchlorid in Alkohol erwärmt (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1736). — $KC_7H_7O_3SSe$. Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Selen. Gibt mit Jod oder bei der Elektrolyse in Gegenwart von $KHCO_3$ Dibenzyldiselenid.

Dibenzylhyponitrit $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von trocknem überschüssigem Silberhyponitrit in die äther. Lösung von reinem $C_6H_5 \cdot CH_2I$ unter Kühlung (HANTZSCH, KAUFMANN, *A.* **292**, 330). — Blättchen (aus Ligroin). Schmilzt bei 43—45°, dabei in Benzylalkohol, Benzaldehyd und Stickstoff zerfallend. Verpufft rasch erhitzt bei 60°, wie auch beim Reiben. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Flüchtig.

Salpetrigsäure-benzylester, Benzylnitrit $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. *B.* Man vermischt 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30%iger Schwefelsäure und fügt unter Kühlung die berechnete Menge $NaNO_2$, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzu (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 755). — Öl. Kp_{35}: 80—83°. Wenig haltbar.

Salpetersäure-benzylester, Benzylnitrat $C_7H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* 50 g Benzylchlorid im gleichen Volumen absol. Äther werden mit 75 g gepulvertem Silbernitrat in der Kälte stehen gelassen und nach 20 Stdn. noch 5 Stdn. auf 70° erhitzt (NEF, *A.* **309**, 171; vgl. BRUNNER, *B.* **9**, 1745). — Öl. Kp_{20}: 106° (N.). Zersetzt sich bei 180—200° explosionsartig (N.). — Verhält sich gegen Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester, Dimethylanilin analog wie Benzylchlorid (N.; CARLSON, *B.* **40**, 4194; *C.* **1908 I**, 934). Liefert indes mit alkoh. Kali nicht Äthylbenzyläther, sondern Benzaldehyd und Nitrit (N.; C.). Setzt sich mit Phenylmercaptankalium quantitativ zu Phenylbenzylsulfid und Kaliumnitrat um (C.).

Phosphorsäure-dibenzylester, Dibenzylphosphorsäure $C_{14}H_{15}O_4P = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Tribenzylphosphat mit höchst konzentrierter, heißer, wäßr. Kalilauge (LOSSEN, KÖHLER, *A.* **262**, 211). — Nadeln oder Prismen. F: 78—79°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $Ca(C_{14}H_{14}O_4P)_2 + 6H_2O$.

Phosphorsäure-methylester-dibenzylester, Methyldibenzylphosphat $C_{15}H_{17}O_4P = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2PO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3 \cdot O \cdot PO(OAg)_2$ und Benzylchlorid oder aus $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2PO \cdot OAg$ und Methyljodid (LOSSEN, KÖHLER, *A.* **262**, 217). — Bleibt bei —20° flüssig. D^0: 1,2089. — Beim Schütteln mit heißer, höchst konz. Kalilauge entsteht Dibenzylphosphorsäure.

Phosphorsäure-tribenzylester, Tribenzylphosphat $C_{21}H_{21}O_4P = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus trocknem phosphorsaurem Silber und Benzylchlorid in siedendem Äther (LOSSEN, KÖHLER, *A.* **262**, 213). — Prismen. F: 64°.

Arsenigsäure-tribenzylester, Tribenzylarsenit $C_{21}H_{21}O_3As = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_3As$. *B.* Aus Arsentrichlorid und Natriumbenzylat in Xylol (FROMM, *B.* **28**, 622). Man erhitzt Benzylalkohol mit As_2O_3, wobei das entstehende Wasser sofort aus der Reaktionslösung durch Abdestillieren entfernt wird (LANG, MACKEY, GORTHNER, *Soc.* **93**, 1370). — Flüssig. Erstarrt bei —36°; Kp_{30}: 255°; D: 1,43; n_D: 1,572 (L., M., G.).

O-Benzyl-hydroxylamin, α-Benzyl-hydroxylamin $C_7H_9ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von O-Benzyl-acetoxim (s. u.) mit konz. Salzsäure (JANNY, *B.* **16**, 175). Beim Behandeln von 1 Tl. öligem Benzaldoxim-O-benzyläther $C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 631) mit 5 Tln. konz. wäßr. Salzsäure und 5 Tln. einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Alkohol (BECKMANN, *B.* **22**, 515). Beim Erwärmen von öligem Benzaldoxim-O-benzyläther mit Phenylhydrazin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 155). — *Darst.* aus O-Benzyl-acetoxim und Salzsäure: BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 206. — Öl (BECK.). Kp_{30}: 118—119° (BEH., L.); Kp_{50}: 123° (MICHAELIS, *B.* **26**, 2155). Mit Wasserdämpfen flüchtig (BEH., L.). — Geht beim Erhitzen auf 160° teilweise in Benzaldoxim-O-benzyläther über (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1978). Bei der Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure in Gegenwart von Äther entstehen NO und Benzylalkohol (KOTHE, *A.* **266**, 311). O-Benzyl-hydroxylamin reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (BECK.; BEH., L.). Beim Einleiten von trocknem Schwefeldioxyd in O-Benzyl-hydroxylamin, das mit wenig Äther verdünnt ist, entsteht α-benzyl-hydroxylamin-β-sulfinsaures α-Benzyl-hydroxylamin (S. 443) (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* **26**, 2156). O-Benzyl-hydroxylamin gibt in absol. Äther mit Thionylchlorid β-Thionyl-α-benzyl-hydroxylamin (S. 443—444) (MICH., SCH., *B.* **26**, 2155). Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure teilweise, bei längerem Kochen mit Salzsäure vollständig unter Bildung von Benzylchlorid, Salmiak und Hydroxylamin (BECK.; BEH., L.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in NH_3 und Benzyljodid (J.). Gibt beim Behandeln mit Chloroform und gepulvertem Ätzkali unter Kühlung eine Verbindung $C_8H_9O_2N$ (s. u.), neben Benzylalkohol, Dibenzyläther und geringen Mengen eines isonitrilartig riechenden Körpers (BIDDLE, *A.* **310**, 7). Liefert beim Kochen mit einem Überschuß von Äthylbromid N-Äthyl-O-benzyl-hydroxylamin und N.N-Diäthyl-O-benzyl-hydroxylamin (BEH., L., *A.* **257**, 237). Liefert mit Benzaldehyd den öligen Benzaldoxim-O-benzyläther (BECK.). Gibt mit 2 Mol.-Gew. $90^0/_0$iger Ameisensäure bei 100° O-Benzyl-N-formyl-hydroxylamin neben anderen Produkten (BID., *A.* **310**, 9). Einw. von Ameisensäureester auf O-Benzylhydroxylamin: SCH., *B.* **31**, 2192; SCH., P., *B.* **33**, 1977. O-Benzyl-hydroxylamin gibt beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetanhydrid O-Benzyl-N-[α-acetoxy-äthyliden]-hydroxylamin (S. 442) (BID., *A.* **310**, 23). Liefert mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Sodalösung Kohlensäure-äthylester-[O-benzyl-hydroxylamid] (S. 443) (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 78). O-Benzyl-hydroxylamin gibt in Benzol mit einer Lösung von Phosgen in Toluol Kohlensäure-bis-[O-benzyl-hydroxylamid] (S. 443) (MICH., SCH., *B.* **26**, 2157). Liefert mit N.N-Dimethyl-carbamidsäure-chlorid in Gegenwart von wäßr. Alkali Kohlensäure-dimethylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] (S. 443) (H., SA., *A.* **299**, 87). Mit Methylsenföl in Methylalkohol entsteht Thiokohlensäure-methylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] (S. 443) (MARCKWALD, *B.* **32**, 1087). Reagiert mit Nitrobenzoldiazoniumacetat unter Bildung von Benzylalkohol und p-Nitro-diazobenzolimid (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2281, 2288). — $C_7H_9ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol oder aus konz. Salzsäure). Sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 200—250° (J.), bei 230—260° (BEH., L.). Leicht löslich in der Wärme in Wasser und in Alkohol (J.; BECK.).

Verbindung $C_8H_9O_2N$. (Isomeres des Formhydroxamsäurebenzylesters; vgl. S. 441.) *B.* Durch Einw. von 9,5 g Chloroform auf 10 g α-Benzyl-hydroxylamin und 40 g gepulvertes Ätzkali in der Kälte (BIDDLE, *A.* **310**, 7). — Farblose Blättchen (aus Ligroin). F: 86—86,5°. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin.

N-Äthyl-O-benzyl-hydroxylamin, β-Äthyl-α-benzyl-hydroxylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben β.β-Diäthyl-α-benzyl-hydroxylamin beim Erhitzen von α-Benzyl-hydroxylamin mit überschüssigem C_2H_5Br (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 237). Man verjagt überschüssiges C_2H_5Br, fügt konz. Salzsäure hinzu und filtriert das in konz. Salzsäure schwerlösliche salzsaure Benzylhydroxylamin ab. Das Filtrat neutralisiert man nahezu mit Soda. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich Diäthylbenzylhydroxylamin ölig ab. Man nimmt dieses mit Äther auf. Die verbleibende salzsaure Lösung macht man mit Soda alkalisch und schüttelt die ausgeschiedene Base, die hauptsächlich aus Äthylbenzylhydroxylamin besteht, aus. — Öl. Kp_{70}: 135°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in β-Äthyl-hydroxylamin und Benzylchlorid. — Saures Oxalat $C_9H_{13}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 68—71°, wasserfrei bei 92—94°.

N.N-Diäthyl-O-benzyl-hydroxylamin, β.β-Diäthyl-α-benzyl-hydroxylamin $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* siehe oben bei β-Äthyl-α-benzyl-hydroxylamin. — Öl (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 237). — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung.

O-Benzyl-acetoxim, Acetoxim-benzyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Acetoxim (Bd. 1, S. 649) mit der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol und 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und digeriert das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade (JANNY, *B.* **16**, 174). — Angenehm riechendes Öl. Destilliert selbst im

Vakuum nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Absorbiert trocknen Chlorwasserstoff unter Bildung einer öligen Verbindung, die von Wasser rasch zerlegt wird. Zerfällt beim Aufkochen mit konz. Salzsäure in Aceton und salzsaures O-Benzyl-hydroxylamin.

Benzyläther des labilen Mesityloxims, [α-Mesityloxim]-benzyläther (vgl. Bd. I, S. 738) $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C:CH\cdot C\cdot CH_3\\ \quad\quad\quad\quad\quad N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (?). *B.* Aus α-Mesityloxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1335). — Öl. Kp_{10-11}: 131—132°. D^{16}: 0,9844. — Platinsalz. Nadeln.

Benzyläther des stabilen Mesityloxims, [β-Mesityloxim]-benzyläther (vgl. Bd. I, S. 739) $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C:CH\cdot C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N\quad\quad\end{matrix}$ (?). *B.* Aus β-Mesityloxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1335). — Öl. Kp_{8-9}: 129°. D^{16}: 0,9877. — Platinsalz. Goldgelbe Prismen.

Benzyläther des Propanon-(2)-oxims-(1), Isonitrosoaceton-benzyläther $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isonitrosoaceton mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol (V. MEYER, CERESOLE, *B.* **15**, 3071). — Tafeln (aus Ligroin). F: 45—46° (V. M., C.). Kp: 244° (CERESOLE, *B.* **16**, 835 Anm.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Ligroin (V. M., C.). Unlöslich in Alkalien (V. M., C.). — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien kaum angegriffen (V. M., C.).

Benzyläther des Butanon-(3)-oxims-(2), Diacetyl-monoximbenzyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetylmonoxim und Benzylchlorid in einer absol.-alkoh. Lösung von Natriumäthylat (DIELS, TER MEER, *B.* **42**, 1942). — Öl von aromatischem Geruch. Kp_{12}: 130°; Kp_{19}: 143°. D^{21}: 1,0564. — Gibt mit einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid den Methyl-[α-oxy-isopropyl]-ketoximbenzyläther.

Dibenzyläther des Pentandioxims-(2.3) $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der berechneten Mengen von Pentandioxim-(2.3), Benzylchlorid und Natriumäthylat am Rückflußkühler (PONZIO, *G.* **30** II, 30). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62—63°.

Methyl-[α-oxy-isopropyl]-ketoximbenzyläther $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diacetylmonoximbenzyläther durch eine äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid (DIELS, TER MEER, *B.* **42**, 1943). — Flüssig. Kp_{12}: 143° (geringe Zers.). D^{20}: 1,0365. — Wird beim Leiten von salpetriger Säure in seine Lösung in Petroläther in Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylnitrit und Benzylnitrat gespalten.

Formhydroxamsäurebenzylester bezw. Formhydroximsäurebenzylester, O-Benzyl-N-formyl-hydroxylamin bezw. O-Benzyl-N-oxymethylen-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot OH$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen eines Gemisches aus 10 g α-Benzyl-hydroxylamin und 8,3 g 90%iger Ameisensäure (BIDDLE, *A.* **310**, 9; vgl. NEF, *B.* **31**, 2721). — Dickes Öl. Kp_{15}: 170° (geringe Zers.) (B.). Löslich in Carbonaten (B.). — Wird durch konz. Salzsäure in der Kälte in Ameisensäure und salzsaures α-Benzyl-hydroxylamin gespalten, durch PCl_5 in Formylchloridoximbenzyläther (S. 442) übergeführt (B.). — $AgC_8H_8O_2N$. Amorpher weißer Niederschlag (B.).

O-Benzyl-N-äthoxymethylen-hydroxylamin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen: $\begin{matrix}H\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\\ N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\quad\quad\quad\quad\quad H\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N\quad\quad\end{matrix}$.

B. Ein Gemisch beider Formen entsteht aus dem Silbersalz des Formhydroxamsäurebenzylesters (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Äthyljodid in äther. Lösung (BIDDLE, *A.* **310**, 20). Man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Destillation.

a) Niedrigsiedende Form $C_{10}H_{13}O_2N$. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{15}: 121—122°. n_D^{19}: 1,5105. — Gibt beim Stehen mit alkoh. Salzsäure in der Kälte salzsaures α-Benzyl-hydroxylamin, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen Äthylchlorid.

b) Hochsiedende Form $C_{10}H_{13}O_2N$. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{15}: 149—150°. n_D^{19}: 1,5256. — Verhält sich gegen Salzsäure wie die niedrigsiedende Form.

O-Benzyl-N-acetoxymethylen-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen: $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot H\\ \|\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot H\\ \|\\ N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

B. Ein Gemisch beider Formen entsteht durch Umsetzen des Silbersalzes des Formhydroxamsäurebenzylesters mit Acetylchlorid in kalter, absolut-äther. Lösung (BIDDLE, *A.* **310**, 22). Man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Destillation (BIDDLE, *A.* **310**, 22). Die feste Form allein entsteht beim Erhitzen von Formhydroxamsäurebenzylester mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 100° (B.).

a) Flüssige Form $C_{10}H_{11}O_3N$. Farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 146—148°. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° in die feste Form über. Liefert beim Stehen mit alkoh. Salzsäure salzsaures α-Benzyl-hydroxylamin, Essigsäure und Ameisensäure.

b) Feste Form $C_{10}H_{11}O_3N$. Nadeln (aus Ligroin). F: 95—96°. Kp_{12}: 162—163°. — Verhält sich gegen Säuren wie die flüssige Form.

Formylchloridoximbenzyläther, O-Benzyl-N-chlormethylen-hydroxylamin $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CHCl$. *B.* Aus Formhydroxamsäurebenzylester und 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (BIDDLE, *A.* **310**, 11). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 101°. Kp: ca. 210°. Besitzt eigentümlichen Tannengeruch. — Läßt sich längere Zeit unverändert aufbewahren und ist beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien. Konz. Salzsäure führt es in alkoh. Lösung in der Kälte in salzsaures α-Benzyl-hydroxylamin über. Durch alkoh. Natriumäthylat oder alkoh. Kali oder gepulvertes Ätzkali in der Kälte entsteht hauptsächlich Benzylalkohol, sowie etwas Dibenzyläther neben NaCl bezw. KCl und Ammoniak.

Formamidoximbenzyläther, Benzylisuretin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 9,3 g Ätzkali in der 5-fachen Menge Alkohol mit 10 g Isuretin (Bd. II, S. 91) und dann unter Kühlung mit 21,1 g Benzylchlorid (BIDDLE, *A.* **310**, 3). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure α-Benzyl-hydroxylamin. Beim Behandeln mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung entsteht unter Stickstoffentwicklung ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Formylchloridoximbenzyläther. — $2C_8H_{10}ON_2 + HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 157—158°.

Formhydroxamsäureoximdibenzyläther $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Benzyl-hydroxylamin mit Ameisensäureester auf 150° (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2192). Aus salzsaurem Formiminoäther (Bd. II, S. 28) und α-Benzylhydroxylamin in kaltem Alkohol (SCH., PESCHKES, *B.* **33**, 1985). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42°; Kp_{15}: ca. 170°; in organischen Mitteln außer Petroläther leicht löslich (SCH., P.). Färbt sich beim Aufbewahren gelb (SCH., P.). — $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Weißes Pulver. Wird durch Wasser zersetzt (SCH., P.).

O-Benzyl-N-[α-acetoxy-äthyliden]-hydroxylamin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetanhydrid auf α-Benzyl-hydroxylamin bei 100° (BIDDLE, *A.* **310**, 23). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 101—102°.

Acetamidoximbenzyläther, Äthenylamidoximbenzyläther $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von salzsaurem Acetamidoxim unter starker Abkühlung eine Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol, filtriert, fügt zu der Lösung 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und erwärmt auf dem Wasserbade (NORDMANN, *B.* **17**, 2751). — Hellgelbes Öl. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen. — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Schuppen. F: 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylsulfon-benzyloximino-essigsäurenitril, Phenylsulfon-cyanformaldoximbenzyläther $C_{15}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylsulfon-cyanformaldoxims und Benzylchlorid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 631). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°.

[4-Chlor-phenylsulfon]-benzyloximino-essigsäurenitril, [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxim-benzyläther $C_{15}H_{11}O_3N_2ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Benzylchlorid in absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 631). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°.

[4-Brom-phenylsulfon]-benzyloximino-essigsäurenitril, [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxim-benzyläther $C_{15}H_{11}O_3N_2BrS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.*

Analog der entsprechenden Chlorverbindung (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 632). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

[4-Jod-phenylsulfon]-benzyloximino-essigsäurenitril, [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxim-benzyläther $C_{15}H_{11}O_3N_2IS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der entsprechenden Chlorverbindung (T., L., *Ar.* **247**, 632). — Nadeln. F: 129°.

4-Tolylsulfon-benzyloximino-essigsäurenitril, 4-Tolylsulfon-cyanformaldoxim-benzyläther $C_{16}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Tolylsulfon-cyanformaldoxims und Benzylchlorids in absol. Alkohol (T., L., *Ar.* **247**, 631). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°.

Kohlensäure-äthylester-[O-benzyl-hydroxylamid], Benzyläther des Carbhydroxamsäureäthylesters $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Benzyl-hydroxylamin und Chlorameisensäureester in Gegenwart von Sodalösung (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 78). — Tafeln (aus Alkohol). F: 31°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert in äther. Lösung bei 0° mit salpetriger Säure das N-Nitrosoderivat (S. **444**).

Kohlensäure-amid-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Benzyl-hydroxylamin und CNOK (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 207). — Nadeln (aus Wasser). F: 137—138°.

Kohlensäure-dimethylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-carbamidsäure-chlorid (Bd. IV, S. 73) und α-Benzyl-hydroxylamin in Gegenwart von wäßr. Alkali (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 87). — Öl. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$.

Kohlensäure-bis-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_{15}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Benzyl-hydroxylamin in Benzol mit $COCl_2$ in Toluol (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* **26**, 2157). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 88°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Thiokohlensäure-methylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_9H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzyl-hydroxylamin und Methylsenföl in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1087). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. Leicht löslich außer in Wasser und Ligroin.

Thiokohlensäure-äthylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 67° (MARCKWALD, *B.* **32**, 1087).

Thiokohlensäure-allylamid-[O-benzyl-hydroxylamid] $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus α-Benzyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 129). — Prismatische Krystalle. F: 57—58°.

Phenylsulfon-acetamidoxim-benzyläther $C_{15}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsulfon-acetamidoxim in absol. Alkohol durch Benzylchlorid und Natriumäthylat (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 7). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°.

[4-Chlor-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther $C_{15}H_{15}O_3N_2ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln. F: 114° (T., L., *J. pr.* [2] **78**, 8).

[4-Brom-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther $C_{15}H_{15}O_3N_2BrS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Nadeln. F: 132—133° (T., L., *J. pr.* [2] **78**, 9).

p-Tolylsulfon-acetamidoxim-benzyläther $C_{16}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 93° (T., L., *J. pr.* [2] **78**, 10).

[Benzyloximino]-malonsäure $C_{10}H_9O_5N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. V. MEYER, A. MÜLLER, *B.* **16**, 609. — *B.* Man erwärmt Oximinomalonsäure-diäthylester mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Benzylchlorid auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und verseift das erhaltene Öl mit konz. Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 215). — Blättchen. Schmilzt bei 120° unter Bildung von CO_2, HCN und Benzylalkohol (?) (C., B.). — Gibt mit rauchender Jodwasserstoffsäure Benzyljodid (ME., MÜ.). — $K_2C_{10}H_7O_5N + H_2O$ (bei 100°). Prismen. Liefert bei 180° K_2CO_3, KCN, CO_2, HCN und Benzylalkohol (?) (C., B.).

α-Benzyl-hydroxylamin-β-sulfinsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot SO_2H$. — α-Benzyl-hydroxylamin-Salz $C_7H_9ON + C_7H_9O_3NS$. *B.* Beim Einleiten von trocknem SO_2 in α-Benzyl-hydroxylamin, das mit wenig Äther verdünnt ist (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* **26**, 2156). — Blättchen. Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 84—85°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Thionyl-α-benzyl-hydroxylamin $C_7H_7O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:SO$. *B.* Beim Hinzufügen einer Lösung von 30 g α-Benzyl-hydroxylamin in viel absol. Äther zu einer äther.

Lösung von 10 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* **26**, 2155). — Flüssig. Kp_{50}: 153—154°. — Geht beim Stehen an feuchter Luft in α-benzyl-hydroxylamin-β-sulfinsaures α-Benzyl-hydroxylamin über. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht Thionylphenylhydrazin.

N-Nitrosoderivat des Kohlensäure-äthylester-[O-benzyl-hydroxylamids] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-[O-benzyl-hydroxylamid] durch salpetrige Säure in Ätherlösung bei 0° (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 79). — Gelbes Öl. Kp_{25}: 106°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. Ist mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig. — Wird von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, von Alkalien zu N_2, CO_2, Alkohol und Benzaldehyd gespalten.

Benzyläther-isonitraminoessigsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ s. Bd. IV, S. 575.

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols.

2-Chlor-benzylalkohol, o-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Chlor-benzylchlorid durch wäßr. Alkalicarbonatlösung bei 80—90° (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 128046; 128998; *C.* **1902** I, 445, 686). Aus o-Chlor-benzaldehyd durch feingepulvertes Kaliumhydroxyd (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1212). Durch elektrolytische Reduktion von o-Chlor-benzoesäure in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **38**, 1750). In kleiner Menge, neben viel Äthyl-[o-chlor-benzyl]-äther, bei der elektrolytischen Reduktion von o-Chlor-benzoesäure-äthylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **37**, 3696; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Trennung des o-Chlor-benzylalkohols von p-Chlor-benzylalkohol durch fraktionierte Destillation, teilweises Krystallisierenlassen und Abschleudern des flüssigen Anteiles: Höchster Farbw., D. R. P. 215704; *C.* **1909** II, 2102. — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69,5° (RAI., RASCHT.), 72° (M.). Kp: 227° (M.), 230° (Ch. F. Gr.; H. F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Ligroin, schwer in Wasser (M.).

Äthyl-[2-chlor-benzyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von o-Chlor-benzoesäure-äthylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung, neben etwas o-Chlor-benzylalkohol (METTLER, *B.* **37**, 3696; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Kp: 212°.

[2-Nitro-phenyl]-[2-chlor-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Alkali und o-Chlor-benzylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 142061; *C.* **1903** II, 82). — F: 89°.

[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[2-chlor-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. F: 117° (H. F., D. R. P. 142061; *C.* **1903** II, 82).

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[2-chlor-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. F: 104° (H. F., D. R. P. 142061; *C.* **1903** II, 82).

3-Chlor-benzylalkohol, m-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von m-Chlor-benzoesäure in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **38**, 1749). — Öl. Kp: 234°.

Äthyl-[3-chlor-benzyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von m-Chlor-benzoesäure-äthylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **37**, 3693; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Kp: 219°.

4-Chlor-benzylalkohol, p-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man stellt aus p-Chlor-benzylchlorid und alkoh. Kaliumacetat [p-Chlor-benzyl]-acetat dar und zerlegt letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 344). Beim Kochen von p-Chlor-benzylchlorid oder p-Chlor-benzylbromid mit Wasser (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 88). Aus p-Chlor-benzaldehyd durch feingepulvertes Kaliumhydroxyd (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1212). Durch elektrolytische Reduktion von p-Chlor-benzoesäure in alkoh. Schwefelsäure bei erhöhter Temp. (METTLER, *B.* **38**, 1750). — Trennung des p-Chlor-benzylalkohols von o-Chlor-benzylalkohol durch fraktionierte Destillation, teilweises Krystallisierenlassen und Abschleudern des flüssigen Anteiles: Höchster Farbw., D. R. P. 215704; *C.* **1909** II, 2102. — Spieße (aus Wasser). F: 70,5° (J., F.), 73° (M.). Kp: 234° (M.), 235° (Höchst. Farbw.). Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther (B., K.).

Äthyl-[4-chlor-benzyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Chlor-benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (NAQUET, *A. Spl.* **2**, 251; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 345). Aus p-Chlor-benzylbromid und alkoh. Kalilauge (ERRERA, *G.* **17**, 208). — Flüssig. Kp: 215—218° (SINTENIS, *A.* **161**, 335); Kp_{741}: 225—227° (korr.) (E.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen in p-Chlor-benzaldehyd und Äthan (E.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,51) entsteht p-Chlor-benzaldehyd (E.).

[2-Nitro-phenyl]-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol-Alkali und p-Chlor-benzylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 142061; *C.* **1903** II, 82). — F: 75—78°.

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. F: 103° (H. F., D. R. P. 142061; *C.* **1903** II, 82).

Bis-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von p-Chlor-benzylalkohol mit $ZnCl_2$ (Errera, *G.* **18**, 243). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 54—55°. In Alkohol viel schwerer löslich als p-Chlor-benzylalkohol. — Zerfällt bei längerem Sieden in p-Chlor-toluol und p-Chlor-benzaldehyd.

Essigsäure-[4-chlor-benzyl]-ester, [4-Chlor-benzyl]-acetat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Chlor-benzylchlorid mit einer absol.-alkoh. Lösung von entwässertem Kaliumacetat (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **147**, 345). — Flüssig. Kp: 240°.

O-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin $C_7H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Chlor-benzylchlorid auf Natrium-Acetoxim, Wasserdampfdestillation des öligen p-Chlor-benzylacetoxims und Spaltung desselben mit Salzsäure (Schröter, Peschkes, *B.* **33**, 1982). — Krystalle. F: 38°. Kp_{17}: 127,4—128,2°. — Beim Sieden entsteht etwas p-Chlor-benzaldoxim-O-[p-chlor-benzyl]-äther. — $C_7H_8ONCl + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol.

Formhydroxamsäureoxim-bis-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus O-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin in Alkohol mit salzsaurem Formiminoäther (Schröter, Peschkes, *B.* **33**, 1986). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92,5—93,4°. — $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2 + HCl$. Krystallinisches Pulver. Durch Wasser zersetzlich.

N-Acetyl-formhydroxamsäureoxim-bis-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{17}H_{16}O_3N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem Formhydroxamsäureoxim-bis-[4-chlor-benzyl]-äther in siedendem Äther durch Acetylchlorid (Schröter, Peschkes, *B.* **33**, 1987). — Krystalle (aus Petroläther). F: 102—103,4°.

Kohlensäure-amid-[O-4-chlor-benzyl-hydroxylamid] $C_8H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem O-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamin und Kaliumcyanat in Wasser (Schröter, Peschkes, *B.* **33**, 1983). — Blättchen. F: 155—156°.

Äthyl-[α-chlor-benzyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ s. bei Benzaldehyd, Syst. No. **629**.

2.5-Dichlor-benzylalkohol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben 2.5-Dichlor-benzoesäure aus 2.5-Dichlor-benzaldehyd mittels alkoh. Kalilauge bezw. reichlicher bei der Reduktion des 2.5-Dichlor-benzaldehyds mit 4%igem Natriumamalgam (Gnehm, Bänziger, *A.* **296**, 73). — F: 78°.

3.4-Dichlor-benzylalkohol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von [3.4-Dichlor-benzyl]-acetat mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **147**, 350). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 77°.

Acetat $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4.1¹-Trichlor-1-methyl-benzol mit alkoh. Kaliumacetatlösung (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **147**, 350). — Flüssig. Kp: 259°.

2.3.4.6- oder 2.3.5.6-Tetrachlor-benzylalkohol $C_7H_4OCl_4 = C_6HCl_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.6- oder 2.3.5.6-Tetrachlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 303) mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180° (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **152**, 245). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol).

2.3.4.5.6-Pentachlor-benzylalkohol $C_7H_3OCl_5 = C_6Cl_5\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Pentachlorbenzylchlorid, Alkohol und Kaliumacetat bei 200° (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **152**, 246). — Nadeln. F: 193°. Unlöslich in Wasser und in kaltem, absol. Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

2-Brom-benzylalkohol, o-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man kocht o-Brom-benzylbromid mit einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat und erhitzt

das erhaltene Acetat mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° oder mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 315). Beim Kochen von o-Brom-benzylbromid mit Wasser (J., W.). Bei der elektrolytischen Reduktion der o-Brom-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2938). — Nadeln. F: 80° (J., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (J., W.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem und in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (J., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat o-Brom-benzoesäure.

[2-Brom-phenyl]-[2-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Brom-phenol und o-Brom-benzylbromid mit Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 90). — Dickes Öl, das allmählich zu Krystallen erstarrt. Schmilzt wenig über Zimmertemperatur. Leicht löslich. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[4-Brom-phenyl]-[2-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Brom-phenol, o-Brom-benzylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 91). — Öl. Siedet nicht unzersetzt. Mit den meisten Lösungsmitteln mischbar. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[2.4-Dibrom-phenyl]-[2-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol, o-Brom-benzylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Leicht löslich. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

3-Brom-benzylalkohol, m-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von m-Brom-benzylbromid mit Wasser auf 130° (JACKSON, WHITE, *J.* **1880**, 481). Man kocht m-Brom-benzylbromid mit alkoh. Natriumacetat und erhitzt das erhaltene Acetat mit wäßr. Ammoniak auf 150° im geschlossenen Rohr oder kocht es mit wäßr. Natronlauge (J., W.). Durch elektrolytische Reduktion von m-Brom-benzoesäure in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **38**, 1749). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Brom-benzoesäure-äthylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung, neben viel Äthyl-[3-brom-benzyl]-äther (M., *B.* **37**, 3695; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Öl. Kp_{711}: 252—253° (M., *B.* **38**, 1749).

Äthyl-[3-brom-benzyl]-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 3-Brom-benzylalkohol, durch elektrolytische Reduktion von m-Brom-benzoesäure-äthylester in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (METTLER, *B.* **37**, 3696; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615). — Öl. Kp: 237°.

4-Brom-benzylalkohol, p-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von p-Brom-benzylbromid mit Wasser (JACKSON, LOWERY, *B.* **10**, 1209; *Am.* **3**, 246). Man kocht p-Brom-benzylbromid und Kaliumacetat in Alkohol und erhitzt das erhaltene Acetat mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (J., L., *B.* **10**, 1209; *Am.* **3**, 247). — *Darst.* Durch Verseifen des Acetats (S. 447) mit alkoh. Kalilauge (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 289). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75° (ERRERA, *G.* **18**, 238), 77° (J., L.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (J., L.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und CS_2 (J., L.).

Äthyl-[4-brom-benzyl]-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Brom-benzylchlorid mit alkoh. Kalilauge (ERRERA, *G.* **17**, 203). — Fruchtartig riechendes Öl. Kp_{729}: 243° (korr.). Unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation in geringem Maße unter Bildung von p-Brom-benzaldehyd und Äthan. Wird durch Salpetersäure (D: 1,51) zu p-Brom-benzaldehyd oxydiert.

[2-Brom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Brom-phenol, p-Brom-benzylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 91). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 72—74°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol und Eisessig, in der Kälte in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Petroläther. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[4-Brom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Brom-phenol, p-Brom-benzylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (A., *A.* **357**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Ligroin und kaltem Benzol, Äther und Eisessig. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

[2.4-Dibrom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol, p-Brom-benzylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (A., *A.* **357**, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther, Chloroform,

Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Ist durch HBr in Eisessiglösung spaltbar, nicht durch alkoh. Natronlauge.

Bis-[4-brom-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}OBr_2 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2O$. Neben p-Brom-benzylalkohol beim Kochen von p-Brom-benzylbromid mit Wasser oder Sodalösung (ERRERA, *G.* **18**, 239). Beim Behandeln von p-Brom-benzylalkohol mit konz. Schwefelsäure, B_2O_3 oder $ZnCl_2$ (E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — Zerfällt bei längerem Kochen in p-Brom-toluol und p-Brom-benzaldehyd.

Essigsäure-[4-brom-benzyl]-ester, [4-Brom-benzyl]-acetat $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Brom-benzylbromid mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 173). — *Darst.* 20 g p-Brom-benzylbromid werden mit einer Lösung von 25 g Bleioxyd in 70 g Essigsäure gekocht (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 289). — Prismen. F: 31° (B.), 32° (S.). Kp: 260—263° (S.).

O-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin $C_7H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Brom-benzylbromid auf Natrium-Acetoxim, Wasserdampfdestillation des O-[4-Brom-benzyl]-acetoxims und Spaltung desselben mit Salzsäure (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1983). — Nadeln (aus Petroläther). F: 36—37°. Kp_{10}: 133,5°. — $C_7H_8ONBr + HCl$. Blättchen.

Formhydroxamsäureoxim-bis-[4-brom-benzyl]-äther $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus O-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin in Alkohol mit salzsaurem Formiminoäther (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1987). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 100°. — $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 + HCl$.

N-Acetyl-formhydroxamsäureoxim-bis-[4-brom-benzyl]-äther $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Formhydroxamsäureoxim-bis-[4-brom-benzyl]-äther in siedendem Äther mit Acetylchlorid (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1987). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 94—95°.

Kohlensäure-amid-[O-4-brom-benzyl-hydroxylamid] $C_8H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem O-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin und Kaliumcyanat in Wasser (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1984). — F: 157—158°.

3-Jod-benzylalkohol, m-Jod-benzylalkohol $C_7H_7OI = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem m-Amino-benzylalkohol nach der SANDMEYERschen Reaktion mittels KI und Kupferpulver (LANGGUTH, *B.* **38**, 2063). — Öl. Kp_{10}: 154°.

4-Jod-benzylalkohol, p-Jod-benzylalkohol $C_7H_7OI = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des p-Jod-benzylbromid mit Wasser (JACKSON, MABERY, *B.* **11**, 56; M., *Am.* **2**, 251). Man setzt p-Jod-benzylbromid mit Natriumacetat in Alkohol um und erhitzt das erhaltene Acetat mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (J., M.; M.). — Aromatisch riechende Schuppen (aus CS_2). F: 71,75° (J., M.; M.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2, Äther (J., M.; M.).

2-Nitroso-benzylalkohol, o-Nitroso-benzylalkohol $C_7H_7O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man übergießt 5,9 g o-Hydroxylamino-benzylalkohol bei 0° mit 100 ccm CAROscher Lösung (= 0,7 g aktivem Sauerstoff); man schüttelt 10 Minuten lang unter Kühlung, läßt 1 Stde. im Eisschrank stehen, filtriert und wäscht mit Eiswasser (BAMBERGER, *B.* **36**, 838). Die Lösung von 1 g o-Hydroxylamino-benzylalkohol in möglichst wenig lauwarmem Alkohol wird unter Rühren in 11 ccm gekühlte $FeCl_3$-Lösung (0,21 g $FeCl_3$ in 1 ccm) eingetragen; nach $^1/_2$-stdg. Stehen bei 0° wird filtriert (B., *B.* **36**, 838). Aus o-Nitro-toluol durch Erhitzen mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 194811; *C.* **1908 I**, 1345). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 101° (korr.) (Bad auf 96° vorgewärmt) (B., *B.* **36**, 839). Die Schmelze ist grün und färbt sich bald rot (B., *B.* **36**, 839). Leicht löslich in Alkohol, heißem Chloroform, heißem Aceton, Eisessig, schwer in Wasser, Äther, Petroläther, kaltem Ligroin (B., *B.* **36**, 839). — Liefert mit o-Hydroxylamino-benzylalkohol in alkoh. Lösung o-Azoxybenzylalkohol (B., *B.* **36**, 839). Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Anthranil (B., *B.* **36**, 839). Auch beim Aufbewahren der trocknen Krystalle des o-Nitroso-benzylalkohols bildet sich allmählich etwas Anthranil (B., *B.* **36**, 2055 Anm.).

2-Nitro-benzylalkohol, o-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Nitro-toluol in einer 90° heißen

Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig (PIERRON, *Bl.* [3] **25**, 853). Beim Kochen von Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}O_9N$ (Bd. V, S. 321) mit verd. Schwefelsäure (JAFFÉ, *H.* **2**, 55). Man kocht 10 g o-Nitro-benzylchlorid mit 8 g geglühter Pottasche und 150 ccm Wasser (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **25**, 3291). Man kocht 1 Tl. o-Nitro-benzylchlorid mit 500 Tln. Wasser und 3 Tln. $CaCO_3$ (HAEUSSERMANN, BECK, *J. pr.* [2] **47**, 400). Man kocht o-Nitro-benzylchlorid mit einer konz. wäßr. Lösung von wasserfreiem Natriumacetat und verseift das erhaltene [o-Nitro-benzyl]-acetat durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2962, 2963). Man kocht o-Nitro-benzylchlorid mit einer konz. wäßr. Lösung von Natriumbenzoat und verseift das erhaltene [o-Nitro-benzyl]-benzoat durch Schütteln mit alkoh. Kalilauge bei höchstens 50—50° (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2962, 2953). Neben o-Nitro-benzoesäure bei der Einw. von konz. wäßr. Natronlauge auf o-Nitro-benzaldehyd (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **14**, 2804; GEIGY, KÖNIGS, *B.* **18**, 2403 Anm. 2). Aus o-Nitro-benzylamin und salpetriger Säure (EUG. FISCHER, D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 100). — *Darst.* Aus o-Nitro-benzylchlorid durch wäßr. Alkalicarbonatlösung bei 80—90° (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 128046; 128998; *C.* **1902** I, 445, 686). — Darst. aus dem durch Chlorierung von o-Nitro-toluol erhältlichen rohen o-Nitro-benzylchlorid: KALLE & Co., D. R. P. 104360; *C.* **1899** II, 950. — Nadeln (aus Wasser). F: 74° (JAFFÉ). Kp: 270° (geringe Zers.) (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 128998; *C.* **1902** I, 686); Kp_{20}: 168° (CARRÉ, *Bl.* [4] **5**, 286). Verpufft bei schnellem Erhitzen (JAFFÉ). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (JAFFÉ). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 537. — Beim Belichten der benzolischen Lösung des o-Nitro-benzylalkohols bildet sich ein amorpher, zuerst heller, dann bräunlich bis violett werdender Körper, der in Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Benzol, Ligroin unlöslich ist, sich gegen 237° zersetzt und in NH_3 löslich ist (SACHS, HILPERT, *B.* **37**, 3429). o-Nitro-benzylalkohol zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck langsam bei 230° unter Bildung von dimerem 3-Oxy-indazylbenzoesäurelacton $\left[C_6H_4<\underset{N}{\overset{C}{|}}>N\cdot C_6H_4\cdot CO\right]_2$ (C—O bridge) (Syst. No. 4553) (CARRÉ, *Bl.* [4] **5**, 286; *A. ch.* [8] **19**, 212). Wird von konz. Salpetersäure zu o-Nitro-benzaldehyd oxydiert (EUG. F., D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 99). Wird durch $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert (JAFFÉ). Bei der Reduktion von o-Nitro-benzylalkohol in Alkohol mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem Wasserbade entstehen als Hauptprodukte o-Indazyl-benzylalkohol (etwa 16%) $C_6H_4<\underset{N}{\overset{CH}{|}}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 3478), o-Indazyl-benzoesäure (etwa 15%) $C_6H_4<\underset{N}{\overset{CH}{|}}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3478) und Anthranilsäure (etwa 21%) (Syst. No. 1889), in geringen Mengen: Anthranil $C_6H_4<\underset{N}{\overset{CH}{|}}>O$ (Syst. No. 4195), o-Amino-benzaldehyd, o-Amino-benzylalkohol, Phenylindazol $C_6H_4<\underset{N}{\overset{CH}{}}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3473), 3-Oxy-indazyl-benzoesäurelacton und o-Benzylalkohol-azo-o-benzoesäure (?) $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot COOH$ (?) (Syst. No. 2139) (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 371; **138**, 1425; *Bl.* [3] **31**, 876; CARRÉ, *C. r.* **143**, 55; *Bl.* [3] **35**, 1276; *A. ch.* [8] **19**, 210). o-Nitro-benzylalkohol liefert beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge in geringer Menge: o-Nitro-benzaldehyd, o-Amino-benzaldehyd, Anthranilsäure, als Hauptprodukte: o-Azobenzoesäure und o-Benzaldehyd-azo-o-benzoesäure $CHO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot COOH$ (Syst. No. 2139) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 879; CARRÉ, *C. r.* **140**, 663; *Bl.* [3] **33**, 1161; *A. ch.* [8] **6**, 408). Liefert bei der Zersetzung mit alkoh. Natronlauge oder mit Natriumäthylat in geringer Menge: o-Amino-benzylalkohol, o-Amino-benzaldehyd, Anthranil, Anthranilsäure und o-Indazyl-benzylalkohol, als Hauptprodukte: o-Indazyl-benzoesäure und o-Benzaldehyd-azo-o-benzoesäure (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1165; *A. ch.* [8] **6**, 413). Durch Einw. von Schwefelalkali entsteht o-Amino-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* **1900** I, 1084).

Methyl-[2-nitro-benzyl]-äther $C_8H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Eine methylalkoholische Lösung von o-Nitro-benzylchlorid wird mit einer Auflösung der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol versetzt (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 108). — Gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes Öl. Kp_{15}: 130—132°; D_4^{15}: 1,2049 (T., D.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge Methyl-[2-amino-benzyl]-äther, 2.2'-Bis-methoxymethyl-azobenzol, Anthranilsäure und o-Indazyl-benzoesäure (FREUNDLER, *C. r.* **137**, 522; *Bl.* [3] **31**, 38).

Äthyl-[2-nitro-benzyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitro-benzylchlorid mit Alkohol im geschlossenen Rohr im Kochsalzbad (ERRERA, *G.* **16**, 235). Entsteht neben (36—60%) Dinitrostilben bei der Einw. von Natriumäthylat

oder alkoh. Kalilauge auf o-Nitro-benzylchlorid (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 111). — Gelbliche, ölige Flüssigkeit. Kp_{50}: 167—172° (TH., D.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (E.).

Phenyl-[2-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* o-Nitro-benzylchlorid wird mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phenol und der entsprechenden Menge KOH in alkoh. Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 113). — Säulen. F: 63°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, sehr leicht in heißem Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. Färbt sich am Lichte bräunlich.

[2-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Nitro-benzylchlorid in Alkohol mit o-Nitro-phenol-Kalium (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther.

Ameisensäure-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-formiat $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-benzylalkohol mit Ameisensäure (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2966). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Essigsäure-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-acetat $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-benzylchlorid mit einer konz. wäßr. Lösung von Natriumacetat (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2962). — Nadeln (aus Ligroin). F: 35—36° (P., B.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (P., B.). — Wird von PbO_2 und Essigsäure oder von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure bezw. Salpetersäure allein in o-Nitro-benzaldehyd übergeführt (EUG. FISCHER, D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 98).

Bernsteinsäure-bis-[2-nitro-benzyl]-ester, Bis-[2-nitro-benzyl]-succinat $C_{18}H_{16}O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus o-Nitro-benzyljodid und bernsteinsaurem Silber auf dem Wasserbade (R. MEYER, MARX, *B.* **41**, 2463). Beim Eintragen von o-Nitro-benzylalkohol in einen Überschuß von Bernsteinsäuredichlorid auf dem Wasserbade (R. ME., MA.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 104—105°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, Alkohol, Ligroin.

Thioschwefelsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von o-Nitro-benzylchlorid mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoh. Lösung (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1404). — $NaC_7H_6O_5NS_2$. Hellgelbe Krystalle. Gibt mit Sodalösung Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid.

Selenoschwefelsäure-Se-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Se\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man eine aus K_2SO_3 und Selen in Wasser dargestellte Kaliumselenosulfatlösung mit einer alkoh. Lösung von o-Nitro-benzylchlorid kocht (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1735). — $KC_7H_6O_5NSSe$. Farblose Platten (aus Alkohol). Gibt mit Jod in Alkohol Bis-[2-nitro-benzyl]-diselenid.

3-Nitro-benzylalkohol, m-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd durch alkoh. Kali (GRIMAUX, *C. r.* **65**, 211; *Z.* **1867**, 562). — *Darst.* Man trägt unter Abkühlen 2 Tle. m-Nitro-benzaldehyd in eine Lösung von 1 Tl. KOH in 6 Tln. Wasser ein, läßt über Nacht stehen und extrahiert mit Äther (BECKER, *B.* **15**, 2090). — Krystalle. F: 27° (STAEDEL, *B.* **27**, 2112). Kp_3: 175—180° (GR.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 250° oder beim Destillieren unter ungenügend vermindertem Druck (z. B. unter 80—100 mm) z. T. unter Bildung von Bis-[3-nitro-benzyl]-äther (CARRÉ, *Bl.* [3] **33**, 1167; *A. ch.* [8] **6**, 415; *Bl.* [4] **5**, 286). Reduktion zum m-Amino-benzylalkohol s. LUTTER, *B.* **30**, 1065. m-Nitro-benzylalkohol liefert mit siedender 10%iger wäßr. Natronlauge m-Azoxybenzoesäure, m-Nitro-benzoesäure und m-Azoxybenzylalkohol (CARRÉ, *C. r.* **141**, 594; *Bl.* [3] **33**, 1167; *A. ch.* [8] **6**, 416), mit siedender alkoh. Natronlauge m-Azobenzoesäure und m-Azobenzylalkohol (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1168; *A. ch.* [8] **6**, 417). m-Nitro-benzylalkohol gibt mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3-Nitro-diphenylmethan und Bis-[3-nitro-benzyl]-benzol (BECKER, *B.* **15**, 2091). Gibt in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Nitrobenzol bei 130—140° 3.3'-Dinitro-diphenylmethan, mit o-Nitro-toluol 3.3'-Dinitro-4-methyl-diphenylmethan (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2295).

Äthyl-[3-nitro-benzyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitro-benzylchlorid durch alkoh. Kalilauge (ERRERA, *G.* **18**, 234). — Öl, das in einem Kältegemisch krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse schmilzt wieder nach der Entfernung der Kältemischung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-[3-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2O$. *B.* Aus m-Nitro-benzylalkohol bei der Destillation unter ungenügend vermindertem Druck (z. B. unter 80

bis 100 mm) oder durch Erhitzen auf 250° unter gewöhnlichem Druck (CARRÉ, *Bl.* [3] **33**, 1167; [4] **5**, 286; *A. ch.* [8] **6**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol. — Geht bei der Einw. von PCl_5 in m-Nitro-benzylchlorid über.

Thioschwefelsäure-S-[3-nitro-benzyl]-ester, [3-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von m-Nitro-benzylchlorid mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoh. Lösung (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1404). — $NaC_7H_6O_5NS_2 + H_2O$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Gibt mit Sodalösung Bis-[3-nitro-benzyl]-disulfid.

Selenoschwefelsäure-Se-[3-nitro-benzyl]-ester, [3-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man eine aus K_2SO_3 und Se in Wasser dargestellte Kaliumselenosulfatlösung mit einer alkoh. Lösung von m-Nitro-benzylchlorid kocht (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1735). — $KC_7H_6O_5NSSe$. Platten. Sehr leicht löslich in Wasser. Scheidet am Licht Selen ab. Gibt mit Jod in Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion in Gegenwart von Kaliumdicarbonatlösung Bis-[3-nitro-benzyl]-diselenid.

4-Nitro-benzylalkohol, p-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 15 g p-Nitro-toluol in 80 g Eisessig, 15 g konz. Schwefelsäure und 7 g Wasser (ELBS, *B.* **29** Ref., 1122). Aus p-Nitro-toluol, Bleidioxyd und konz. Schwefelsäure (DIEFFENBACH, D. R. P. 214949; *C.* **1909** II, 1781). Das Acetat entsteht beim Kochen des p-Nitro-benzylchlorids mit einer alkoh. Kaliumacetatlösung (GRIMAUX, *Z.* **1867**, 562), ferner aus Benzylacetat bei der Einw. von höchst konz. Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 340, 343); man verseift das Acetat durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (BE., K.); oder man fügt zu der heißen Lösung von 20 Tln. [p-Nitro-benzyl]-acetat in 40 Tln. Alkohol 35 Tle. 15%ige Natronlauge, kühlt nach 5 Minuten rasch ab und gießt in 200 Tle. Eiswasser (BASLER, *B.* **16**, 2715). Man trägt 1 Tl. sehr fein gepulverten p-Nitro-benzaldehyd in 5—6 Tle. 15%ige Natronlauge ein, läßt 12 Stdn. stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (BA., *B.* **16**, 2715). — Nadeln (aus Wasser). F: 93° (BE., K.). Kp_{12}: 185° (CARRÉ, *Bl.* [4] **5**, 286). Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem (BE., K.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 537. — Zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck bei 250—260° (CA., *Bl.* [4] **5**, 286). Gibt beim Behandeln mit Oxydationsmitteln p-Nitro-benzoesäure (BE., K.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser in Gegenwart von $CaCl_2$ entsteht p-Amino-benzylalkohol (O. FISCHER, G. FISCHER, *B.* **28**, 880; D. R. P. 83544; *Frdl.* **4**, 50). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht p-Azobenzylalkohol (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 877 Anm.). Bei der Reduktion mit $FeSO_4$ und Alkali entsteht p-Amino-benzylalkohol (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 119). p-Nitro-benzylalkohol gibt bei der Einw. von höchst-konz. Salpetersäure [p-Nitro-benzyl]-nitrat (BE., K.; STAEDEL, *A.* **217**, 181, 208). Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 553). p-Nitro-benzylalkohol liefert beim Kochen mit 10%iger wäßr. Natronlauge p-Nitro-benzoesäure, p-Azobenzoesäure und in geringer Menge ein Gemisch von p-Azobenzylalkohol und p-Azobenzaldehyd, beim Kochen mit alkoh. Natronlauge p-Azobenzoesäure und p-Azobenzylalkohol (CA., *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1171; *A. ch.* [8] **6**, 419, 421). Durch Einw. von Schwefelalkali entsteht p-Amino-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). p-Nitro-benzylalkohol liefert mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Bis-[4-nitro-benzyl]-benzol (Bd. V, S. 711) und 4-Nitro-diphenylmethan (BA., *B.* **18**, 2716). Gibt in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Nitrobenzol bei 130—140° 3.4'-Dinitro-diphenylmethan (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2293). Analog entstehen mit o-Nitro-toluol 3.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylmethan (GA., R., *B.* **27**, 2296), mit p-Nitro-toluol 5.4'-Dinitro-2-methyl-diphenylmethan (GA., KOPPERT, *B.* **26**, 2811).

Methyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 50 g p-Nitro-benzylchlorid in 200 g Methylalkohol mit einer Lösung von 6,7 g Natrium in 100 g Methylalkohol (ROMEO, *G.* **35** I, 111). — Prismen (aus Petroläther). F: 29—30°. Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen als weißes Pulver sublimieren. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure, sehr wenig in Wasser. Färbt sich an der Luft grün.

Äthyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Nitro-benzylchlorid mit Alkohol im geschlossenen Rohr im Salzbade (ERRERA, *G.* **18**, 233). — Nadeln (aus Ligroin). F: 24—24,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol mit einer Lösung von Phenol in konz. wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (KUMPF, *A.* **224**, 104). — Blättchen (aus Alkohol). F: 91°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig.

[2.3-Dichlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-phenol, p-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 93). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 148—150°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Ligroin und Petroläther. — Ist durch HBr in Eisessiglösung oder alkoh. Natronlauge spaltbar.

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und o-Nitro-phenol-Kalium in siedendem Alkohol (KUMPF, *A.* **224**, 107). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig.

[4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und p-Nitro-phenol-Kalium in siedendem Alkohol (KUMPF, *A.* **224**, 110). — Nadeln (aus Eisessig). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzyljodid und 2.4-Dinitro-phenol-Silber bei 80—100° (KUMPF, *A.* **224**, 114). Beim Nitrieren von Phenyl-benzyl-äther (STAEDEL, *A.* **217**, 177). Aus Phenyl-[4-nitro-benzyl]-äther und Salpetersäure (D: 1,5) (KUMPF, *A.* **224**, 105). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. Phenyl-benzyl-äther in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,52) ein, fällt die Lösung mit Eis, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Äther und krystallisiert das Ungelöste wiederholt aus Eisessig um (ST., *A.* **217**, 177). — Orangegelbe Nadeln. F: 198° (ST., *A.* **217**, 177), 201° (K.). Unlöslich in der Kälte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in heißem Toluol oder Eisessig (ST., *A.* **217**, 180). — Zerfällt mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° in p-Nitro-benzylalkohol und 2.4-Dinitro-anilin (ST., *A.* **217**, 182).

[2.6-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitro-benzyljodid mit dem Silbersalz des 2.6-Dinitrophenols auf dem Wasserbade (KUMPF, *A.* **224**, 117). — Nadeln (aus Benzol). F: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 80—100° p-Nitro-benzylalkohol und 2.6-Dinitro-anilin.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther, Pikrinsäure-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_8O_9N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus pikrinsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid auf dem Wasserbade (KUMPF, *A.* **224**, 119). — Fast farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 108°. Nur spurenweise löslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol oder Eisessig. — Wird durch alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. in p-Nitrobenzylalkohol und 2.4.6-Trinitro-anilin zerlegt.

[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{11}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von o-Tolyl-benzyl-äther mit Salpetersäure (D: 1,52) (STAEDEL, *A.* **217**, 181). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 145° (ST., *A.* **217**, 181). Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol (ST., *A.* **217**, 181). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120—130° p-Nitro-benzylalkohol und 3.5-Dinitro-2-amino-1-methyl-benzol (ST., *A.* **217**, 183, 196).

p-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresolkalium und p-Nitro-benzylchlorid in siedendem Alkohol (FRISCHE, *A.* **224**, 144). — Gelblichweiße Blättchen (aus Alkohol). F: 91°. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 180° bis 200° nicht zerlegt.

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Nitro-4-oxy-1-methyl-benzols mit p-Nitrobenzylchlorid in siedendem Alkohol (FRISCHE, *A.* **224**, 145). — Nadeln. F: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 100° nicht angegriffen, bei 140° unter Verkohlung zersetzt.

[2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{11}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-4-oxy-1-methyl-benzols und p-Nitro-benzyljodid auf dem Wasserbade (FRISCHE, *A.* **224**, 145). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,51) auf p-Tolyl-benzyl-äther (FR.; vgl. STAEDEL, *A.* **217**, 179), sowie auf [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-äther, [2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-äther und auf [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (FR.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186,5° (FR.). — Wird von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen auf 80—100° in p-Nitro-benzylalkohol und 3.5-Dinitro-4-amino-1-methyl-benzol zerlegt (FR.).

Essigsäure-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-acetat $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Kaliumacetat (GRIMAUX, *Z.* **1867**, 562). Beim Auflösen von Benzylacetat in höchst konzentrierter, gut abgekühlter Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 340). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (B., K.). Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem (B., K.).

Bernsteinsäure-bis-[4-nitro-benzyl]-ester, Bis-[4-nitro-benzyl]-succinat $C_{18}H_{16}O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzyljodid und bernsteinsaurem Silber auf dem Wasserbade (R. MEYER, MARX, *B.* **41**, 2462). Aus p-Nitro-benzylalkohol und Bernsteinsäuredichlorid auf dem Wasserbade (R. ME., MA.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwer in Alkohol.

Methylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzyl]-ester, Isobernsteinsäure-bis-[4-nitro-benzyl]-ester $C_{18}H_{16}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von methylmalonsaurem Silber mit p-Nitro-benzyljodid auf dem Wasserbade (R. MEYER, BOCK, *A.* **347**, 96). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol + Benzin oder aus Essigester + Benzin). F: 75°.

Kohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-chlorid, Chlorameisensäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot COCl$. *B.* 5 g p-Nitro-benzylalkohol werden mit einem Überschuß von Chlorkohlenoxyd und 25 g Chloroform auf 60—65° im geschlossenen Rohr erhitzt (THIELE, DENT, *A.* **302**, 258). — Nadeln. F: 32°. Sehr wenig löslich in Petroläther.

Kohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-amid, Carbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_8H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[4-nitro-benzyl]-ester in Benzol mit NH_3 (THIELE, DENT, *A.* **302**, 259). — Hellgelbe Blättchen F: 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Bei Einw. von salpetriger Säure entsteht p-Nitro-benzylalkohol.

Kohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-nitramid, N-Nitro-carbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_8H_7O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Eine Lösung von Carbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester in 10 Tln. H_2SO_4 wird bei —10° mit $^1/_2$ Tl. Äthylnitrat verrührt (THIELE, DENT, *A.* **302**, 260). — Gelbliche Nadeln. F: 140° (Zers.). — Bei Einw. von konz. Schwefelsäure wird Carbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester zurückgebildet. — $NH_4C_8H_6O_6N_3$. Gelbe Tafeln. F: 153° (unter Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_8H_6O_6N_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Methylalkohol. — $Hg(C_8H_6O_6N_3)_2$. Weißer Niederschlag. — $AgC_8H_6O_6N_3$. Weiße Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in warmem Wasser.

Thioschwefelsäure-S-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 20 g p-Nitro-benzylchlorid mit 30 g Natriumthiosulfat, 60 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1403). — $NaC_7H_6O_5NS_2$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt mit Sodalösung Bis-[4-nitro-benzyl]-disulfid.

Selenoschwefelsäure-Se-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Se\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man eine aus K_2SO_3 und Selen in Wasser dargestellte Kaliumselenosulfatlösung mit einer alkoh. Lösung von p-Nitro-benzylchlorid kocht (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1732). — $KC_7H_6O_5NSSe$. Cremefarbene Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Selen. Gibt in wäßr. Lösung mit Soda oder Natronlauge Bis-[4-nitro-benzyl]-diselenid. Dieses entsteht auch bei der Einw. alkoh. Jodlösung oder bei der elektrolytischen Reduktion in Gegenwart von Kaliumdicarbonat. Salzsäure zersetzt unter Bildung von p-Nitro-benzylmercaptan und Bis-[4-nitro-benzyl]-diselenid.

Salpetersäure-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-nitrat $C_7H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. STAEDEL, *A.* **217**, 208. — *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol mit $AgNO_3$ (STAEDEL, *A.* **217**, 214). Beim Eintragen von p-Nitro-benzylalkohol in höchst konz. Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 351). Durch Behandlung von p-Nitro-benzylalkohol mit Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 553). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf p-Tolyl-benzyl-äther bei 12°, neben anderen Produkten (ST., *A.* **217**, 180). — Nadeln (aus Wasser). F: 71° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (B., K.). — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Bildung von Salpetersäure zersetzt (ST., *A.* **217**, 212).

Äthylnitrolsäure-[4-nitro-benzyl]-äther $C_9H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus erythronitrolsaurem Silber (Bd. II, S. 190) und p-Nitro-benzyljodid in äther. Lösung (GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2875). — Farblose oder schwach gelb gefärbte Blättchen. F: 72—73°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Verseifen mit wäßr. oder alkoh. Kali erythronitrolsaures Kalium.

6-Chlor-2-nitro-benzylalkohol $C_7H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem 6-Chlor-2-nitro-benzylbromid durch Kochen mit wäßr. Sodalösung oder alkoh. Kaliumacetat (v. JANSON, D. R. P. 107501; *C.* **1900** I, 1086) oder mit Wasser und Kreide (v. J., D. R. P. 112400; *C.* **1900** II, 700). — F: 59°.

Äthyl-[8-chlor-2-nitro-benzyl]-äther $C_9H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Alkali auf 6-Chlor-2-nitro-benzylbromid (v. JANSON, D. R. P. 107501; *C.* **1900** I, 1086). — Kp: 279°.

Methyl-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-äther $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd oder Natrium (WITT, *B.* **25**, 83). — Blätter. F: 54°.

Äthyl-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-äther $C_9H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-nitro-benzylalkohol mit KCN und Alkohol im Rohr auf 100° (WITT, *B.* **25**, 84). — Nadeln. F: 33°.

2.4-Dinitro-benzylalkohol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Kochen von 2.4-Dinitro-benzylchlorid mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig und Methylalkohol; man verseift das Acetat durch Erwärmen mit mäßig verd. Schwefelsäure (1 : 1) (FRIEDLÄNDER, COHN, *B.* **35**, 1266; *M.* **23**, 551). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. bei 2.4-Dinitro-benzylalkohol. — Hellgelbe Tafeln (aus Methylalkohol) (F., C., *B.* **35**, 1266; *M.* **23**, 551). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **23**, 551; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 438). F: 96—97°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin (F., C.).

Schwefelanalogon des Benzylalkohols und seine Derivate.

1¹-Sulfhydryl-1-methyl-benzol, Benzylmercaptan $C_7H_8S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Aus Benzylchlorid oder Benzylbromid durch eine alkoh. Lösung von Kaliumsulfhydrat (MÄRCKER, *A.* **136**, 75). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 194—195°; D^{20}: 1,058 (M., *A.* **136**, 76). — Oxydiert sich an der Luft, besonders in Gegenwart von NH_3, zu Dibenzyldisulfid (M., *A.* **136**, 86). Die Umwandlung in das Disulfid erfolgt quantitativ durch eine äther. Bromlösung (M., *A.* **140**, 86). Benzylmercaptan wird von Salpetersäure (*D*: 1,4) zu Benzaldehyd, Benzoesäure, Schwefelsäure und anderen Produkten oxydiert (M., *A.* **136**, 82). Gibt mit PCl_5, bei —10° bis —15° Dibenzyldisulfid, PCl_3 und HCl; analog verläuft die Reaktion mit PBr_5 (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 4258). Addition von Benzylmercaptan an Trimethyläthylen: POSNER, *B.* **38**, 651. 1 Mol.-Gew. Benzylmercaptan gibt mit (1 Mol.-Gew.) Benzaldehyd in Abwesenheit eines Kondensationsmittels Benzyl-[α-oxy-benzyl]-sulfid (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3810). 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan geben mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von HCl Benzaldehyd-dibenzylmercaptal (FR., JUNIUS, *B.* **28**, 1111). Einw. von Benzylmercaptan in Gegenwart von Kondensationsmitteln (HCl + $ZnCl_2$) auf Aldehyde und Ketone: P., *B.* **35**, 2344; **36**, 298; auf ungesättigte Ketone: P., *B.* **35**, 799; **37**, 502; auf Diketone: P., *B.* **35**, 493; auf Ketonsäuren: P., *B.* **34**, 2643; **38**, 299. — $AgS \cdot C_7H_7$ (DENNSTEDT *B.* **11**, 2266; E. A. WERNER, *Soc.* **57**, 294). — $4AgS \cdot C_7H_7 + 3AgNO_3$ (D., *B.* **11**, 2266). — $2AgS \cdot C_7H_7 + 3AgNO_3$ (D., *B.* **11**, 2266). — $AuS \cdot C_7H_7$. *B.* Neben Dibenzyldisulfid beim Vermischen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. $AuCl_3$ mit mindestens 3 Mol.-Gew. Benzylmercaptan (HERRMANN, *B.* **38**, 2814). Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich; spurenweise löslich in siedendem Toluol. Wird bei 190—200° zersetzt. — $Hg(S \cdot C_7H_7)_2$. *B.* Aus Benzylmercaptan und HgO (M., *A.* **136**, 76). Nadeln (aus absol. Alkohol). Schwer löslich in kochendem absol. Alkohol (M., *A.* **136**, 76). Verhalten gegen Äthyljodid: M., *A.* **140**, 89. — $ClHg \cdot S \cdot C_7H_7$. *B.* Aus Benzylmercaptan und $HgCl_2$ in Alkohol (M., *A.* **136**, 77). In Alkohol äußerst schwer löslicher Niederschlag.

Methylbenzylsulfid $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und $Pb(S \cdot CH_3)_2$ (OBERMEYER, *B.* **20**, 2926). — Flüssig. Kp: 195—198°.

Methylbenzylsulfon $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus benzylsulfinsaurem Natrium in wäßr. Lösung durch Methyljodid und Natronlauge (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3315). Aus Dibenzyldisulfoxyd durch Methyljodid und Natronlauge (F., DE S. P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°.

Dimethylbenzylsulfoniumhydroxyd, Dimethylbenzylsulfinhydroxyd $C_9H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben Trimethylsulfinjodid beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methyljodid mit 3 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHÖLLER, *B.* **7**, 1274). Das Chloroplatinat entsteht, wenn man das aus Dimethylsulfid und Benzylbromid in sehr geringer Menge entstehende Dimethylbenzylsulfoniumbromid mit

AgCl behandelt und das so erhaltene Chlorid in das Platindoppelsalz überführt (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 21). — Chloroplatinat $2C_9H_{13}S\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (SCH., *B.* **7**, 1275).

Äthylbenzylsulfid $C_9H_{12}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt Natrium in eine äther. oder benzolische Lösung von Benzylmercaptan ein und kocht dann mit Äthyljodid (MÄRCKER, *A.* **140**, 88). — Höchst penetrant riechende Flüssigkeit. Kp: 214—216° (M.), 218—224° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 834).

Äthylbenzylsulfon $C_9H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus benzylsulfinsaurem Natrium in Wasser durch Äthyljodid und Natronlauge (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3315). — Schuppen oder Nadeln (aus Wasser). F: 84°.

Methyläthylbenzylsulfoniumhydroxyd, Methyläthylbenzylsulfinhydroxyd $C_{10}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthylbenzylsulfid und CH_3I (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 834). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}S\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 142—144°. Die wäßr. Lösung enthält bei 13° in 100 Tln. 0,14 Tle. Salz.

Diäthylbenzylsulfoniumhydroxyd, Diäthylbenzylsulfinhydroxyd $C_{11}H_{18}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dibenzylsulfid und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (SCHÖLLER, *B.* **7**, 1276). Das Ferrocyanid entsteht, wenn man aus Diäthylsulfid, Benzylchlorid und $FeCl_3$ das Diäthylbenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid herstellt, durch NH_3 das Eisen entfernt und die filtrierte Lösung durch angesäuerte Ferrocyankaliumlösung fällt (K. A. HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4935). — $C_{11}H_{17}S\cdot H_3[Fe(CN)_6]$ (Diäthylbenzylsulfonium-ferrocyanid). Schwer löslich in kaltem Wasser (K. A. H., O.). — $2C_{11}H_{17}S\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (S.).

Methylisopropylbenzylsulfoniumchlorid, Methylisopropylbenzylsulfinchlorid $C_{11}H_{17}ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot Cl$. — $2C_{11}H_{17}S\cdot Cl + PtCl_4$. Blätter. F: etwa 160° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 835).

[Methylisopropylcarbin]-benzyl-sulfon $C_{12}H_{18}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man läßt auf Trimethyläthylen in Eisessig Benzylmercaptan in Gegenwart von konz. Schwefelsäure einwirken und oxydiert das dabei entstehende Sulfid in Chloroform mit wäßr. Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 651). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59°. Leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser.

Isopropenylbenzylsulfid $C_{10}H_{12}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus β-Benzylthio-crotonsäure oder aus β-Benzylthio-isocrotonsäure beim Erhitzen (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1652). — Widerlich riechendes Öl. Siedet unscharf bei etwa 225°.

Verbindung $C_{17}H_{24}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{17}$ („β-Benzylsulfondihydrocamphen"). *B.* Man setzt Camphen und Benzylmercaptan in Eisessig und konz. Schwefelsäure um und oxydiert das dabei entstehende Sulfid in Chloroform mit Kaliumpermanganatlösung (POSNER, *B.* **38**, 653). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127°. Löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Phenylbenzylsulfid $C_{13}H_{12}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und $C_6H_5\cdot S\cdot MgBr$ (dem Produkt der Einw. von S auf $C_6H_5\cdot MgBr$) (TABOURY, *Bl.* [3] **31**, 1185). Entsteht quantitativ aus Benzylnitrat und Thiophenolkalium (CARLSON, *B.* **40**, 4194; *C.* **1908 I**, 934). Beim Kochen von Diphenyldisulfid mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (FROMM, *B.* **41**, 3403). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40° (C.), 40—41° (T., *Bl.* [3] **31**, 1185), 42° (F.). Lichtbrechung zwischen den Temperaturen 34° und 85°: T., *A. ch.* [8] **15**, 60. — Löst sich in heißer konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (T., *Bl.* [3] **31**, 1185).

[4-Chlor-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Benzylchlorid und $C_6H_4Cl\cdot S\cdot MgBr$ (TABOURY, *Bl.* [3] **31**, 1186). — Blättchen (aus Alkohol). F: 52—53°. Lichtbrechung zwischen den Temperaturen 52° und 86° (T., *A. ch.* [8] **15**, 60).

[4-Brom-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}BrS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Benzylchlorid und $C_6H_4Br\cdot S\cdot MgBr$ (T., *Bl.* [3] **31**, 1186). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in heißem Ligroin.

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Hinzufügen von alkoh. Natronlauge zu einer siedenden alkoh. Lösung von 4.4'-Dinitrodiphenyldisulfid und Benzylchlorid neben anderen Produkten (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2267). — F: 123°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, alkoh. K_2S und Benzylchlorid (WILLGERODT, *B.* **18**, 331). — Gelbliche, rhomboidische Blätter (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 128°.

Phenylbenzylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf benzolsulfinsaures Natrium in wäßrig-alkoholischer Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1349; R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1696; vgl.: FROMM, *B.* **41**, 3403). Entsteht auch beim Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Benzotrichlorid in Alkohol (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1695). — Nadeln. F: 148° (K.). Zersetzt sich nicht beim Kochen (K.). Löst sich bei 20° in etwa 60 Tln. Alkohol, bei Siedetemperatur in 7 Tln. Alkohol (K.). Schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (K.). — Gibt beim Kochen mit Formaldehyd und Alkali eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_3S$ [Nadeln (aus Alkohol); F: 76°] (F., ERFURT, *B.* **42**, 3824).

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Oxydation des [4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfids (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2270). — F: 169° (F., W.). — Gibt mit CH_3I und NaOH in siedendem Alkohol [4-Nitro-phenyl]-[α.α-dimethyl-benzyl]-sulfon $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (F., W.). Gibt beim Kochen mit Alkali Stilben, p-Nitro-phenol und eine Verbindung $C_{38}H_{30}O_7N_4S_3$ [braune Blättchen (aus Nitrobenzol); F: 322°; unlöslich in Alkohol] (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3825).

o-Tolyl-benzyl-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (TROEGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 526). — Dunkelgelbes Öl.

p-Tolyl-benzyl-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid in siedender alkoh. Lösung (OTTO, *B.* **13**, 1278). — Beim Kochen von p.p-Ditolyldisulfoxyd mit etwa 80%iger Natronlauge und Benzylchlorid (FROMM, *B.* **41**, 3410). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Methyltribenzylammoniumhydroxyd, von p-toluolsulfinsaurem Diäthyldibenzylammoniumhydroxyd, von p-toluolsulfinsaurem Triäthylbenzylammoniumhydroxyd oder von p-toluolsulfinsaurem Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd (erhältlich durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit dem entsprechenden Ammoniumchlorid) (v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (O.). — Gibt mit Formaldehyd in siedender wäßr. Lösung eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_3S$ [Nadeln (aus Alkohol); F: 128°] (F., ERFURT, *B.* **42**, 3824).

Dibenzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoh. Schwefelkalium (MÄRCKER, *A.* **136**, 88). Durch Reduktion von Dibenzylsulfoxyd mit Zink und Salzsäure (FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 545). Man kocht Dibenzyldisulfid mit alkoh. Kalilauge, fügt zu der erhaltenen Lösung Benzylchlorid und kocht nochmals (PRICE, TWISS, *Soc.* **97**, 1179). — Tafeln (aus Äther oder Chloroform) (FORST, *A.* **178**, 371). Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *A.* **178**, 372; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 217). F: 49° (M., *A.* **136**, 89). D_{50}^{50}: 1,0712; D_{15}^{15}: 1,0653; D_{100}^{100}: 1,0634 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1204). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (M., *A.* **136**, 89). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. — Zerfällt oberhalb 185° unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Stilben, Toluol, Tetraphenylthiophen und α.β.γ.δ-Tetraphenylbutan (FR., A.; vgl. auch BARBIER, *A. ch.* [5] **7**, 522). Gibt bei der Oxydation mit kalter Salpetersäure (D: 1,3) Dibenzylsulfoxyd neben geringen Mengen Benzoesäure (M., *A.* **136**, 89). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig entsteht Dibenzylsulfoxyd (HINSBERG, *B.* **41**, 2838). Dibenzylsulfid wird von Bromdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht unter Bildung von Benzylbromid und Bromschwefel zersetzt (M., *A.* **140**, 87). Läßt man 2 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid auf 1 Mol.-Gew. $AuCl_3$ (bezw. $HAuCl_4$ oder NH_4AuCl_4) in (nicht ganz wasserfreier) alkoh. oder äther. Lösung einwirken, so erhält man Aurodibenzylsulfinchlorid $C_{14}H_{14}S + AuCl$ neben Dibenzylsulfoxyd und Chlorwasserstoff (HERRMANN, *B.* **38**, 2815). Läßt man in (nicht ganz wasserfreier) äther. Lösung 3 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid auf 2 Mol.-Gew. $HAuCl_4$ einwirken, so erhält man die Verbindung $C_{14}H_{14}S + AuCl_3$ (?) neben Dibenzylsulfoxyd und Chlorwasserstoff (HE., *B.* **38**, 2820, 2823). Dibenzylsulfid gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° Trimethylsulfoniumjodid und Benzyljodid neben Dimethylbenzylsulfoniumjodid (?) (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 26). — $C_{14}H_{14}S + AuCl$ (Aurodibenzylsulfinchlorid). *B.* Entsteht neben Dibenzylsulfoxyd, wenn man 2 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid mit 1 Mol.-Gew. $AuCl_3$ in (nicht ganz wasserfreier) alkoh. oder äther. Lösung zusammenbringt und die zunächst entstehende orangefarbene Ausscheidung mit der Lösung kocht oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, bis Entfärbung erfolgt (HE., *B.* **38**, 2815). Ist dimorph. Die labile Form wird in farblosen Nadeln bezw. Prismen erhalten, wenn man eine heiß gesättigte Chloroformlösung des Salzes in absol. Äther einträgt oder die Chloroformlösung oberhalb 25° eindunstet (HE.). Die Krystalle dieser Form sind ditetragonal pyramidal (STEVANOVIĆ, *Z. Kr.* **37**, 265; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 218). Sie sind in Abwesenheit eines Lösungsmittels beständig, gehen aber beim Stehen mit der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die stabile Form über (HE.). Die stabile Form wird in farblosen rhomboederähnlichen Krystallen erhalten, wenn man eine Chloroformlösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt oder die Krystalle der labilen Form einige Zeit mit ihrer Mutter-

lauge oder mit einer zu ihrer völligen Lösung unzureichenden Menge Chloroform in Berührung läßt (HE.). Die Krystalle dieser Form sind monoklin-prismatisch (STIBING, *Z. Kr.* **41**, 483; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 217). Sie sind in Abwesenheit eines Lösungsmittels beständig, können aber durch Lösen bei erhöhter Temperatur und nachfolgender Abkühlung in die labile Form übergeführt werden (HE.). Beide Formen schmelzen bei 122° unter Zersetzung (HE.). Am Licht erfolgt Gelbfärbung (HE.). Behandelt man eine Chloroformlösung des Salzes in Gegenwart von Dibenzylsulfoxyd oder Diphenylsulfoxyd mit Chlorwasserstoff, so erhält man eine gelbe bis gelbrote Lösung, die durch Wassertröpfchen getrübt ist und nach einiger Zeit die Verbindung $C_{14}H_{14}S + AuCl_2$ (?) abscheidet (HE., *B.* **38**, 2824). — $C_{14}H_{14}S + AuCl_2$ (?). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Goldchlorwasserstoffsäure und 3 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid, neben Dibenzylsulfoxyd (HE., *B.* **38**, 2820). Man behandelt eine Lösung von $C_{14}H_{14}S + AuCl$ und Dibenzylsulfoxyd oder Diphenylsulfoxyd in Chloroform mit Chlorwasserstoff und läßt die Lösung einige Zeit stehen (HE.). Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 127° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in siedendem Chloroform, die Lösungen sind gelb bis gelbrot gefärbt. Ist licht- und luftbeständig. Die alkoh. Lösung entfärbt sich langsam beim Stehen, schneller beim Kochen und enthält dann $C_{14}H_{14}S + AuCl$. — $C_{14}H_{14}S + HgI_2$. Hellgelbe Platten (aus Aceton). F: 37—38° (SMILES, *Soc.* **77**, 164). — $2C_{14}H_{14}S + PtCl_2$ (BLOMSTRAND, LÖNDAHL, *J. pr.* [2] **38**, 521). Schwefelgelbes Pulver (WEIBULL, *Z. Kr.* **14**, 139). F: 159° (BL., L.; W.). — $2C_{14}H_{14}S + PtCl_2 + CHCl_3$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Chloroform) (BL., L.; W.). Monoklin prismatisch (W.; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 218). Wird bei 50° chloroformfrei (W.). — $2C_{14}H_{14}S + PtBr_2$ (BL., L.). F: 139° (BL., L.). — $2C_{14}H_{14}S + PtBr_2 + CHCl_3$. Grünlichgelbe Tafeln (aus Chloroform) (W.; vgl. BL., L.). Monoklin prismatisch (W.; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 219). Wird bei 50° chloroformfrei (W.). — $2C_{14}H_{14}S + PtBr_2 + C_2H_5\cdot OH$. Orangegelbe Krystalle (aus alkoholhaltigem Chloroform) (W.; vgl. BL., L.). Triklin pinakoidal (W.; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 219). Verliert langsam den Krystallalkohol (W.). — $2C_{14}H_{14}S + PtI_2$. Rote Prismen. F: 129° (BL., L.). — $C_{14}H_{14}S + HO\cdot Pt\cdot O\cdot NO_2$. Sirup. In Alkohol und Äther schwer löslich, in Chloroform leicht löslich (BL., L.). — $2C_{14}H_{14}S + Pt(O\cdot NO_2)_2$. Krystalle mit 2 Mol. Chloroform (aus Chloroform). F: 126° (BL., L.). — $2C_{14}H_{14}S + PtCl_4$. Hochgelbe Prismen. Schmilzt bei 172° unter Zersetzung BL., L.).

Dibenzylsulfoxyd $C_{14}H_{14}OS = (C_6H_5\cdot CH_2)_2SO$. Zur Frage der Existenz einer tautomeren Form vgl.: SMYTHE, *Soc.* **95**, 349; PUMMERER, *B.* **42**, 2285; FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3808. — *B.* Aus Dibenzylsulfid mit Salpetersäure (D: 1,3) unter Kühlung (MÄRCKER, *A.* **136**, 89). Aus Dibenzylsulfid durch Wasserstoffperoxyd in Aceton (GAZDAR, SMILES, *Soc.* **93**, 1835) oder in Eisessig (HINSBERG, *B.* **41**, 2838). Neben anderen Produkten beim Kochen von Dibenzyldisulfoxyd mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (FR., DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3317). — Blätter (aus Alkohol oder Wasser). F: 130° (M.), 133° (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1284), 134° (G., SMI.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — Zerfällt bei 210° unter Bildung von schwefliger Säure, Toluol, Benzaldehyd und Dibenzyldisulfid (FR., ACHERT, *B.* **36**, 544). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,3) Benzoesäure und Schwefelsäure (M.). Gibt bei der Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung Dibenzylsulfid (O., L.). Wird von Zink und Salzsäure quantitativ zu Dibenzylsulfid reduziert (FR., A.). Addition von Chlorwasserstoff: HERRMANN, *B.* **39**, 3815; PUMMERER, *B.* **42**, 2291. Bei der Reaktion zwischen Dibenzylsulfoxyd und Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln können die folgenden Produkte auftreten: Benzaldehyd, Benzylchlorid, Dibenzylsulfid, Dibenzyldisulfid, Dibenzyldisulfoxyd, Benzaldehyd-dibenzylmercaptal und Benzylmercaptan (SMYTHE, *Soc.* **95**, 353; vgl. HERRMANN, *B.* **39**, 3813). Leitet man HCl in eine Lösung von Dibenzylsulfoxyd und $(C_6H_5\cdot CH_2)_2S + AuCl$ in Chloroform, so erhält man unter Abscheidung von Wasser die Verbindung $(C_6H_5\cdot CH_2)_2S + AuCl_2$ (?) (HE., *B.* **38**, 2824). Dibenzylsulfoxyd liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Alkalien kleine Mengen einer Verbindung $C_{21}H_{18}OS$ (s. bei Benzaldehyd, Syst. No. 622) (FR., A.). Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 150° Benzaldehyd, wenig Benzylmercaptan, Benzaldehyd-dibenzylmercaptal und wahrscheinlich Thioessigsäure-S-benzylester (SMYTHE, *Soc.* **95**, 366).

Dibenzylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)SO_2$. *B.* Neben $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_3H$ beim Kochen von Benzylchlorid mit hydroschwefligsaurem Natrium und 30%iger wäßr. Natronlauge unter Zugabe von etwas Zinkstaub (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3319). Neben $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_3H$ aus Benzylchlorid und K_2SO_3 in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 375). Bei der Oxydation von Dibenzylsulfoxyd in Eisessig mit $KMnO_4$ (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1284). Neben Dibenzylsulfoxyd beim Kochen von Dibenzyldisulfoxyd mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (F., DE S. P., *B.* **39**, 3316). Aus toluol-ω-sulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (O., *B.* **13**, 1277). Neben Toluol-ω-sulfinsäure bei der Reduktion von Toluol-ω-sulfonsäurechlorid mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol (F., DE S. P., *B.* **39**, 3312). — Nadeln oder sechsseitige Säulen (aus Alkohol + Benzol). F: 150° (V., H.). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol (V., H.). — Zerfällt bei 290° teilweise in Stilben,

Toluol und SO_2 (F., ACHERT, *B.* **36**, 545). Wird durch Oxydationsmittel in Benzoesäure und Schwefelsäure übergeführt (O.). Gibt beim Kochen mit Formaldehyd und Natronlauge eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_3S$ (s. u.) (F., *B.* **41**, 3419; F., ERFURT, *B.* **42**, 3825).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_3S$. *B.* Beim Kochen von Dibenzylsulfon mit 40%iger Formaldehydlösung und 10%iger Natronlauge (FROMM, *B.* **41**, 3419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (F.). Destilliert unzersetzt, wobei ein schwacher, an Rosen erinnernder Geruch auftritt (F., ERFURT, *B.* **42**, 3823). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen (F., E.). Gibt mit Brom und wenig Wasser im Sonnenlicht eine bei 264° schmelzende Verbindung (F., E.). Beim Kochen mit Brom entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_3Br_2S$ (s. u.) (F., E.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3Br_2S$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{16}H_{16}O_3S$ (s. o.) mit Brom, neben anderen Produkten (F., E., *B.* **42**, 3823). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). F: 280°. Spaltet mit Alkalien Brom ab.

Methyldibenzylsulfoniumjodid, Methyldibenzylsulfinjodid $C_{15}H_{17}IS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S(CH_3)I$. *B.* Das Quecksilberjodid-Doppelsalz entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen HgI_2 und Dibenzylsulfid mit Aceton mischt und darauf überschüssiges Methyljodid hinzufügt (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **91**, 1398). — $C_{15}H_{17}S \cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 155°. Schwer löslich in kaltem Aceton.

Äthyldibenzylsulfoniumhydroxyd, Äthyldibenzylsulfinhydroxyd $C_{16}H_{20}OS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Quecksilberjodidsalz des Jodids wird erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen HgI_2 und Dibenzylsulfid mit Aceton mischt und dann Äthyljodid hinzufügt (HILDITSCH, SMILES, *Soc.* **91**, 1398). Das Ferrocyanid wird erhalten, wenn man aus Dibenzylsulfid, Äthylbromid und $FeBr_3$ das Äthyldibenzylsulfinbromid-Ferribromid herstellt, durch NH_3 das Eisen entfernt und die filtrierte Flüssigkeit durch angesäuerte Ferrocyankaliumlösung fällt (K. A. HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4935). — $C_{16}H_{19}S \cdot H_3[Fe(CN)_6]$. Schwer löslich in kaltem Wasser (K. A. Ho., O.). — $C_{16}H_{19}S \cdot I + HgI_2$. Gelbe sechsseitige Tafeln (aus Aceton). F: 115° (HI., S.).

tert.-Butyl-dibenzyl-sulfoniumhydroxyd, tert.-Butyl-dibenzyl-sulfinhydroxyd $C_{18}H_{24}OS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S[C(CH_3)_3] \cdot OH$. *B.* Man erhält das Ferrocyanid, wenn man aus Dibenzylsulfid, tert. Butylchlorid und $FeCl_3$ das tert.-Butyl-dibenzyl-sulfoniumchlorid-Ferrichlorid herstellt, durch NH_3 das Eisen entfernt und die filtrierte Flüssigkeit durch angesäuerte Ferrocyankaliumlösung fällt (K. A. HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4935). — $C_{18}H_{23}S \cdot H_3[Fe(CN)_6]$. Schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Tribenzylsulfoniumhydroxyd, Tribenzylsulfinhydroxyd $C_{21}H_{22}OS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3S \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in 6—10% Ausbeute aus Dibenzylsulfid und Benzyljodid in siedender äther. Lösung (K. A. HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4934). Das Salz $C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. $FeCl_3$ in möglichst wenig Äther eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid in 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid gibt und das Gemisch bis zur Beendigung der Krystallabscheidung stehen läßt (K. A. H., O., *B.* **40**, 4932). Das Salz $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. $FeCl_3$ in Äther 1 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid gibt, $^1/_2$ Stde. stehen läßt und dann mit wenig Wasser durchschüttelt (K. A. H., O.). Das Salz $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ entsteht auch, wenn man zu einer Lösung von 10 g Dibenzylsulfid in 6—7 g Thionylchlorid nach und nach 4,5 g wasserfreies Ferrichlorid gibt und nach beendeter Schwefeldioxydentwicklung die Flüssigkeit in ein Gemisch von Alkohol und Äther gießt (K. A. H., O.). — $C_{21}H_{21}S \cdot I$. *B.* Man befreit die Lösung eines der Tribenzylsulfonium-ferrichloride durch Ammoniak vom Eisen und versetzt mit einer konz. Lösung von Kaliumjodid. Hellgelbes Pulver. F: 75°. Leicht löslich in Chloroform. Färbt sich an der Luft bräunlich. Zerfällt beim Erwärmen mit Chloroform oder Benzol in Dibenzylsulfid und Benzyljodid. — $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$. Rhombenförmige, dicktafelige, orangerote Krystalle. F: 97—107° (Zers.). Wird durch Wasser in $FeCl_3$ und Tribenzylsulfoniumchlorid gespalten. Geht beim Behandeln mit Chloroform in das Salz $C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ über. — $C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$. Hellgelbgrüne, rhombenförmige Blättchen (aus Alkohol). F: 98,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther. Wird durch wenig Wasser unter Abgabe von $FeCl_3$ in das Salz $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ übergeführt; zerfällt mit viel Wasser in Tribenzylsulfoniumchlorid und $FeCl_3$. — $C_{21}H_{21}S \cdot H_3[Fe(CN)_6]$. *B.* Man entfernt aus dem Salz $C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ das Eisen durch Ammoniak und gibt zu der filtrierten Lösung eine mit Schwefelsäure angesäuerte Ferrocyankaliumlösung. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Aus dem Salz $C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ oder dem Salz $2C_{21}H_{21}S \cdot Cl + FeCl_3$ in Wasser durch Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure. Rötlichweißes Krystallpulver. F: 186°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol und Äther.

Trimethylen-bis-benzylsulfid, ***α.γ*-Bis-benzylthio-propan, Propandithiol-(1.3)-dibenzyläther** $C_{17}H_{20}S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan (Bd. I, S. 476), Benzylchlorid und Natriumäthylat (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1373). — Öl von aromatischem Geruch. Kp_{8-9}: 218—221°.

Trimethylen-bis-benzylsulfon, ***α.γ*-Bis-benzylsulfon-propan** $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2)_2CH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol); F: 189°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; wird beim Erhitzen mit Alkali nicht verseift (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1374).

Pentamethylen-bis-benzylsulfon, ***α.ε*-Bis-benzylsulfon-pentan** $C_{19}H_{24}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Man behandelt Pentamethylenmercaptan in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzylchlorid und oxydiert das entstandene Pentamethylen-bis-benzylsulfid mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Schwefelsäure (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 4254). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°.

Äthylsulfon-benzylsulfon-methan $C_{10}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Formaldehyd mit je einem Mol.-Gew. Äthylmercaptan und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ zu dem Methandithiol-äthyl-benzyl-äther und oxydiert diesen mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298, 300). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 172—174°.

Phenylsulfon-benzylsulfon-methan $C_{14}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kondensiert Formaldehyd mit je einem Mol.-Gew. Phenylmercaptan und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ zu Methandithiol-phenyl-benzyl-äther und oxydiert diesen mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—147°.

Methylen-bis-benzylsulfon, Bis-benzylsulfon-methan $C_{15}H_{16}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Neben Benzylthio-bis-benzylsulfon-methan bei der Oxydation von Trithioorthoameisensäuretribenzylester mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (LAVES, *B.* **25**, 356). Man trennt die beiden Körper durch $CHCl_3$, worin nur Bis-benzylsulfon-methan leicht löslich ist. — Amorph. F: 207,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Äther.

***α*-Phenylsulfon-*α*-benzylsulfon-äthan** $C_{15}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kondensiert 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd mit je einem Mol.-Gew. Phenylmercaptan und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ zu *α*-Phenylthio-*α*-benzylthio-äthan und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298, 301). Bei der Oxydation von *α*-Phenylthio-*α*-benzylthio-propionsäure in Chloroform mit $KMnO_4$ (P., *B.* **36**, 303). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144°.

***α*-Benzylthio-*α*-benzylsulfon-äthan** $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Trithioorthoessigsäuretribenzylester mit $KMnO_4$ (LAVES, *B.* **25**, 359). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Äther, Benzol und Alkalien, leicht löslich in heißem Alkohol.

Äthyliden-bis-benzylsulfon, ***α.α*-Bis-benzylsulfon-äthan** $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert Acetaldehyd mit Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ zum Acetaldehyd-dibenzylmercaptal und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

***β*-Phenylsulfon-*β*-benzylsulfon-propan** $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus *α*-Phenylsulfon-*α*-benzylsulfon-äthan, CH_3I und NaOH in siedendem Methylalkohol (P., *B.* **36**, 304). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 125—126°.

***β.β*-Bis-benzylsulfon-propan** $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert Aceton und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ zum Acetondibenzylmercaptol und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (P., *B.* **36**, 299). — Schuppen (aus Eisessig). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Äther.

***β.β.γ.γ*-Tetrakis-benzylthio-butan, Diacetyl-bis-dibenzylmercaptol** $C_{32}H_{34}S_4 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl mit Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ (P., *B.* **35**, 498). — Nadeln. F: 164—165° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig; unlöslich in Wasser.

***β.β.γ.γ*-Tetrakis-benzylsulfon-butan** $C_{32}H_{34}O_8S_4 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von *β.β.γ.γ*-Tetrakis-benzylthio-butan in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 498). — Nadeln. F: 195—196° (korr.). Löslich in Alkohol, Eisessig; unlöslich in kaltem Wasser.

β.β-Bis-benzylsulfon-γ-oxo-pentan $C_{19}H_{22}O_6S_2$ = $CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Acetylpropionyl mit Benzylmercaptan durch Oxydation in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (Posner, *B.* **35**, 499). — Zähe Masse (aus Alkohol durch starkes Abkühlen mit einer Kältemischung).

β.β.δ.δ-Tetrakis-benzylthio-pentan, Acetylaceton-bis-dibenzylmercaptol $C_{33}H_{36}S_4$ = $CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ (P., *B.* **35**, 501). — Nadeln. F: 65—66° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig.

δ.δ-Bis-benzylsulfon-β-oxo-pentan $C_{19}H_{22}O_5S_2$ = $CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von β.β.δ.δ-Tetrakis-benzylthio-pentan in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 501). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.).

β.β.ε.ε-Tetrakis-benzylthio-hexan, Acetonylaceton-bis-dibenzylmercaptol $C_{34}H_{38}S_4$ = $CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonylaceton und Benzylmercaptan mittels HCl und $ZnCl_2$ (Posner, *B.* **35**, 503). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99° (korr.).

β.β.ε.ε-Tetrakis-benzylsulfon-hexan $C_{34}H_{38}O_8S_4$ = $CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von β.β.ε.ε-Tetrakis-benzylthio-hexan in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 503). — Warzen (aus Eisessig). Sintert bei 176°, schmilzt bei 222—227° unter Bräunung.

δ.δ-Bis-benzylsulfon-β-oxo-γ-methyl-pentan $C_{20}H_{24}O_5S_2$ = $CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Kondensationsproduktes von Methylacetylaceton und Benzylmercaptan (das ein Gemisch von Mono- und Dimercaptol ist) in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 502). — Blätter (aus Alkohol). F: 149° bis 151° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

γ.γ.ζ.ζ-Tetrakis-benzylsulfon-β-methyl-heptan $C_{36}H_{42}O_8S_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von ω.ω-Dimethylacetonylaceton (Bd. I, S. 796) mit Benzylmercaptan durch Oxydation in CCl_4 mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 505). — Feinblättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

β.β.δ-Tris-benzylsulfon-pentan („Äthylidenaceton-tris-benzylsulfon") $C_{26}H_{30}O_6S_3$ = $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert das Produkt aus Äthylidenaceton und Benzylmercaptan (P., *B.* **37**, 505). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 187—188°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser.

β.β.ε-Tris-benzylsulfon-hexan $C_{27}H_{32}O_6S_3$ = $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des aus Allylaceton mit Benzylmercaptan erhaltenen Kondensationsproduktes (P., *B.* **37**, 507). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β.ζ.ζ-Tris-benzylsulfon-β-methyl-heptan $C_{29}H_{36}O_6S_3$ = $(CH_3)_2C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des aus Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und Benzylmercaptan erhaltenen Kondensationsproduktes (P., *B.* **37**, 508). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, ziemlich in Eisessig.

β.ζ-Bis-benzylthio-δ-oxo-β.ζ-dimethyl-heptan, Bis-benzylthio-tetrahydrophoron $C_{23}H_{30}OS_2$ = $(CH_3)_2C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Phoron und Benzylmercaptan mittels HCl (P., *B.* **35**, 814). — Schwach gelb gefärbtes dünnflüssiges Öl.

β.ζ-Bis-[benzylsulfon]-δ-oxo-β.ζ-dimethyl-heptan, Bis-benzylsulfon-tetrahydrophoron $C_{23}H_{30}O_5S_2$ = $(CH_3)_2C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des β.ζ-Bis-benzylthio-δ-oxo-β.ζ-dimethyl-heptans mittels $KMnO_4$ (Posner, *B.* **35**, 815). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°.

l-Arabinose-dibenzylmercaptal $C_{19}H_{24}O_4S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von l-Arabinose in Salzsäure (D: 1,19) mit Benzylmercaptan (Lawrence, *B.* **29**, 552). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Löslich in 8 Tln. Alkohol.

Rhamnose-dibenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_4S_2$ = $CH_3\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Rhamnose in Salzsäure (D: 1,19) mit Benzylmercaptan (Lawrence, *B.* **29**, 552). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 125°. Löslich in 10 Tln. absol. Alkohol.

d-Glykose-dibenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_5S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 1—1½-stdg. Schütteln von 3 g Traubenzucker in 3 g Salzsäure (D: 1,19) mit 3 g

Benzylmercaptan (LAWRENCE, *B.* **29**, 551). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°. Löslich in ca. 8 Tln. kochendem Alkohol und in ca. 50 Tln. kochendem Wasser. Fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

d-Galaktose-dibenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_5S_2$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_4$·CH(S·CH_2·C_6H_5)$_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Schütteln von Galaktose in Salzsäure (D: 1,19) mit Benzylmercaptan (LAWRENCE, *B.* **29**, 551). — F: 130°. Löslich in 6 Tln. heißem Alkohol.

Tris-benzylthio-methan, Trithioorthoameisensäuretribenzylester $C_{22}H_{22}S_3$ = CH(S·CH_2·C_6H_5)$_3$. *B.* Beim Kochen von Chloroform mit einer wäßr. Lösung von Benzylmercaptan-Natrium (DENNSTEDT, *B.* **11**, 2265). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (D., *B.* **13**, 238). F: 98°; leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol (D., *B.* **11**, 2265). — Gibt in Benzol bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure Bis-benzylsulfon-methan und Benzylthio-bis-benzylsulfon-methan (LAVES, *B.* **25**, 356). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 250° in Benzylmercaptan und Ameisensäure (D., *B.* **11**, 2265). Gibt in heißer alkoh. Lösung mit Silbernitrat Benzylmercaptan-Silber (D., *B.* **11**, 2266). — $C_{22}H_{22}S_3$ + 3 $PtCl_4$. Rotes Pulver (D., *B.* **11**, 2265).

Benzylthio-bis-[benzylsulfon]-methan $C_{22}H_{22}O_4S_3$ = C_6H_5·CH_2·S·CH(SO_2·CH_2·C_6H_5)$_2$. *B.* Neben Bis-benzylsulfon-methan (S. 458) bei der Oxydation von Trithioorthoameisensäuretribenzylester in Benzol mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (LAVES, *B.* **25**, 356). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 214°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und Chloroform.

α.α.α-Tris-benzylthio-äthan, Trithioorthoessigsäuretribenzylester $C_{23}H_{24}S_3$ = CH_3·C(S·CH_2·C_6H_5)$_3$. *B.* Bei 5-tägigem Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzylmercaptan mit 2 Mol.-Gew. CH_3·CCl_3 und einem Überschuß 20%iger Natronlauge auf 115° (LAVES, *B.* **25**, 358). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 46°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. — Bei der Oxydation in Benzol mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure entstehen α.α.α-Tris-benzylsulfon-äthan und α-Benzylthio-α-benzylsulfon-äthan.

α.α.α-Tris-benzylsulfon-äthan $C_{23}H_{24}O_6S_3$ = CH_3·C(SO_2·CH_2·C_6H_5)$_3$. *B.* Bei der Oxydation von Trithioorthoessigsäurebenzylester in Benzol mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (LAVES, *B.* **25**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

Monothiokohlensäure-S-benzylester-amid, Monothiocarbamidsäure-S-benzylester C_8H_9ONS = C_6H_5·CH_2·S·CO·NH_2. *B.* Man sättigt eine Lösung von Benzylrhodanid in absol. Alkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff und läßt das Gemisch stehen (E. A. WERNER, *Soc.* **57**, 292). — Tafeln (aus Benzol). F: 125°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol. — Zerfällt bei 200° in Cyanursäure und Benzylmercaptan. Wird von 20%iger Schwefelsäure bei 170° in NH_3, CO_2 und Benzylmercaptan gespalten. — C_8H_9ONS + 2 $AgNO_3$. Niederschlag. Wird von NH_3 in $AgNO_3$, Benzylmercaptan-Silber, NH_4·NO_3 und Harnstoff zerlegt.

Monothiokohlensäure-S-benzylester-ureid, Monothioallophansäure-S-benzylester $C_9H_{10}O_2N_2S$ = C_6H_5·CH_2·S·CO·NH·CO·NH_2. *B.* Beim Kochen von S-Benzyl-N-cyan-isothioharnstoff mit konz. Salzsäure (FROMM, VON GOENCZ, *A.* **355**, 201). Neben Anilin bei kurzem Kochen von N-Phenyl-S-benzyl-N′-cyan-isothioharnstoff (Syst. No. 1637c) mit konz. Salzsäure (F., *B.* **28**, 1305). — Blättchen (aus Wasser). F: 179—180° (F.), 181° (F., v. G.). Leicht löslich in Alkohol (F.).

Ammoniak-bis-[monothiocarbonsäure-S-benzylester] $C_{16}H_{15}O_2NS_2$ = NH(CO·S·CH_2·C_6H_5)$_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung C_6H_5·N:C(S·CH_2·C_6H_5)·N·C(S·CH_2·C_6H_5):N (mit Brücke —C(CH_3)$_2$— zwischen N und N) (Syst. No. 3505) mit konz. Salzsäure (FROMM, *A.* **275**, 38). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. — Zerfällt bei der Einw. von konz. alkoh. Ammoniak unter Bildung von Biuret und Benzylmercaptan. Gibt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak und Benzylmercaptan.

Thiocyansäure-benzylester, ω-Rhodan-toluol, Benzylrhodanid C_8H_7NS = C_6H_5·CH_2·S·CN. *B.* Aus Benzylchlorid mit einer alkoh. Lösung von Rhodankalium auf dem Wasserbade (HENRY, *B.* **2**, 637; BARBAGLIA, *B.* **5**, 689). — Prismen, die einen durchdringenden, an Kresse erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzen (H.). F: 41° (B.), 36—38° (H.), 43—43,5° (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 294). Siedet unter geringer Zersetzung bei 230—235° (B.), 256° (H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (B.), schwer in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 (H.). — Wird von Salpetersäure zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert (B.). Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure

4-Nitro-benzylrhodanid (H.). Mit trocknem Bromwasserstoff entsteht eine in Äther unlösliche krystallinische Verbindung, die durch Wasser sofort zersetzt wird (H.). Reagiert mit Kupferacetessigester analog den Alkylrhodaniden (s. bei Äthylrhodanid, Bd. III, S. 176) (KOHLER, *Am.* **22**, 73).

S-Benzyl-isothioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei gelindem Erwärmen von Thioharnstoff mit Benzylchlorid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* **12**, 575) oder aus Thioharnstoff und Benzylchlorid in Gegenwart von etwas Alkohol auf dem Wasserbade (E. A. WERNER, *Soc.* **57**, 285). Man erhält die freie Base aus dem salzsauren Salz durch eine zur völligen Zerlegung unzureichenden Menge n-Kalilauge (E. A. W.). — Nadeln. Schmilzt bei 88° und zersetzt sich fast unmittelbar darauf; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol (E. A. W.). — $C_8H_{10}N_2S + HCl$. Prismen (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 174° (E. A. W.). — $2C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$. Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 132—133°; leicht löslich in Wasser (E. A. W.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nädelchen. Schmilzt bei 182—183° (E. A. W.). — $C_8H_{10}N_2S + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Flitter. Schmilzt bei 130—131° (Zers.) (E. A. W.). — $C_8H_{10}N_2S + HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 112°; mäßig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff ab und geht in eine amorphe Verbindung $C_8H_{10}N_2Cl_2SHg$ über; wird von Kalilauge in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ (S. 453), Cyanamid und KCl zerlegt; beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160—180° entstehen Dibenzyldisulfid und Ammoniak (E. A. W.). — $2C_8H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Prismen. Schmilzt bei 157° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (E. A. W.).

S-Benzyl-N-cyan-isothioharnstoff $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung von Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (S. 462) (FROMM, VON GOENCZ, *A.* **355**, 200). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in Wasser. — Spaltet sich beim Kochen mit konz. Salzsäure in NH_4Cl und Monothioallophansäure-S-benzylester.

N-Methyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{10}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CN = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot CH_3):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoffes (Bd. IV, S. 71) und Benzylchlorid in absol. Alkohol (HECHT, *B.* **23**, 1659). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Braunfärbung bei 173°; sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Äther, CS_2 und Benzol, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (H.).

N-Äthyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{11}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CN = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot C_2H_5):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffes (Bd. IV, S. 118) und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (H., *B.* **23**, 1661). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 143,5° (H.).

N-Propyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{12}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CN = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Man läßt äquimolekulare Mengen Natriumcyanamid und Propylsenföl aufeinander wirken, gibt die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu, verdünnt mit Aceton und kocht (H., *B.* **23**, 1662). — Nadeln (aus Wasser). F: 113°; schwer löslich in heißem Wasser (H.).

N-Allyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{12}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot NH \cdot CN = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffes (Bd. IV, S. 213) und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (H., *B.* **23**, 1664). — Nädelchen. F: 116° (H.).

Dithiokohlensäure-benzylester-amid, Dithiocarbamidsäure-benzylester $C_8H_9NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Benzylhaloid in alkoh. Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975; v. BRAUN, *B.* **35**, 3381). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 90° (D.), 91° (v. B.). — Spaltet sich beim raschen Destillieren im Vakuum quantitativ in Benzylmercaptan und Rhodanwasserstoff (v. B.).

Dithiokohlensäure-benzylester-methylamid, N-Methyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzyljodid und N-methyl-dithiocarbamidsaurem Methylamin (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 813). — Blättchen. F: 49,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol.

Dithiokohlensäure-benzylester-propylamid, N-Propyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{11}H_{15}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylamin, CS_2

und Benzylchlorid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, *B.* **36**, 2267). — Flüssig. — Liefert bei der Oxydation hauptsächlich Propylsenföl und Dibenzyldisulfid.

Dithiokohlensäure-benzylester-acetylamid, N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylrhodanid und Thioessigsäure (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 291). Aus Dithiocarbamidsäure-benzylester und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 50, 51). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol) (W., M.); gelbe Prismen (D.). F: 135—137° (D.), 136° (W., M.).

Dithiokohlensäure-benzylester-[methyl-acetyl-amid], N-Methyl-N-acetyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-dithiocarbamidsäure-benzylester und Essigsäureanhydrid (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 60). — Gelbe Nadeln. F: 80°. — Spaltet unter dem Einfluß von NH_3 oder Ätzalkalien die Acetylgruppe rasch wieder ab.

Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-benzylester] $C_{16}H_{15}ONS_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Erhitzen (auf dem Wasserbade) von 30 g der Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : N$ (Syst. No. 3505) mit 70 ccm konz. Salzsäure
$\lfloor$——$C(CH_3)_2$——$\rfloor$
(FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1112). Neben anderen Verbindungen bei längerem Kochen von $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : N$ (Syst. No. 3509) mit 3 Mol.-Gew. Benzylmercaptan
$\lfloor$——$CH(C_6H_5)$——$\rfloor$
und konz. Salzsäure (F., J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und alkoh. Kalilauge, sehr wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien. — Zerfällt mit alkoh. Ammoniak bei 100° in Thiobiuret und Benzylmercaptan. Mit Benzylchlorid und Kalilauge entsteht der Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-dibenzylester] (s. u.). Mit Anilin entstehen H_2S, NH_3, Benzylmercaptan, Dibenzyldisulfid und N.N'-Diphenyl-harnstoff.

Dithiokohlensäure-benzylester-thioureid, N-Thiocarbaminyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, Trithioallophansäure-benzylester $C_9H_{10}N_2S_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Trithioallophansäure (Bd. III, S. 217) und Benzylchlorid in absol. Alkohol (ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, *B.* **42**, 2927). Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (s. u.) und alkoholischem Ammoniumhydrosulfid (FROMM, VON GÖNCZ, *A.* **355**, 198). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das auf 100° erhitzte Gemisch aus 1 Tl. Methylphenyldithiobiuret $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ und 1 Tl. Benzylmercaptan (F., *B.* **28**, 1939). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (F., v. Gö.; R., L., GR.). — Oxydiert sich an der Luft unter Bildung eines roten Produktes (F., v. Gö.). Gibt mit verflüssigtem Ammoniak bei 2-tägiger Einw. Dithiocarbamidsäure-benzylester, Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid bei etwa 2-wöchiger Einw. Dibenzyldisulfid, Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid (R., L.). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Dibenzyldisulfid und Ammoniumrhodanid (F.).

Dithiokohlensäure-methylester-benzylester-imid $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$. Unbeständiges Öl (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 55). — Zerfällt beim Erhitzen auf 160° bis 200° unter Bildung von Methylmercaptan und Benzylrhodanid. — $C_9H_{11}NS_2 + HI$. Blättchen. Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 140° (D., *Bl.* [3] **29**, 54). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° Benzyljodid und N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-benzylester.

Dithiokohlensäure-methylester-benzylester-methylimid $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-dithiocarbamidsäure-benzylester und CH_3I in Gegenwart von Äther (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 587). — Öl. Siedet bei etwa 300° unter Zersetzung. — $C_{10}H_{13}NS_2 + HI$. Krystalle. F: 106°. Färbt sich an der Luft rot. — Pikrat $C_{10}H_{13}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 110—112°. — $2C_{10}H_{13}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. F: 140°.

Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid $C_{16}H_{14}N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2C : N \cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-cyan-dithiocarbamidsaurem Kalium (Bd. III, S. 216) und 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid in alkoh. Lösung (FROMM, VON GÖNCZ, *A.* **355**, 196). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. — Gibt mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid Benzylmercaptan und Trithioallophansäurebenzylester. Alkoh. Ammoniak erzeugt S-Benzyl-N-cyan-isothioharnstoff (S. 461). Mit Phenylhydrazin entsteht
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \overset{NH \cdot C(:NH)}{=\!=\!=\!=} N \rangle N \cdot C_6H_5$$
(Syst. No. 3891).

Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-dibenzylester] $C_{23}H_{21}ONS_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-benzylester] (s. o.) in Alkohol durch 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Kalilauge (FROMM, *B.* **28**,

1938). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entweicht nur Ammoniak.

Carboxymethyl-benzyl-sulfid, Benzylthio-essigsäure, S-Benzyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* **12**, 1641). Aus Thioglykolsäure und Benzylchlorid in alkal. Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 88). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser + Alkohol). F: 58—59° (G.), 60° (A.). — $AgC_9H_9O_2S$. Nadeln (G.).

Carboxymethyl-äthyl-benzyl-sulfoniumchlorid, salzsaures Äthyl-benzyl-thetin $C_{11}H_{15}O_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S(C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot Cl$. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{15}O_2SCl + PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 839).

S-Benzyl-thioglykolsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmercaptan in Natriumäthylatlösung durch Einw. von Chloressigsäureäthylester (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 278). Aus S-Benzyl-thioglykolsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* **12**, 1641). — Flüssig. Kp: 275—290° (GA.); Kp_{50}: 198° bis 210°; Kp_{23}: 179—189° (J., GU.). — Gibt mit Ameisensäureester in Äther in Gegenwart von Natrium den α-Benzylthio-β-oxo-propionsäure-äthylester (S. 465) (J., GU.).

S-Benzyl-thioglykolsäure-amid $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester und wäßr. Ammoniak bei 100° im geschlossenen Rohr (GABRIEL, *B.* **12**, 1641). — Rechtwinklige Platten. F: 97°.

α-Benzylthio-propionsäure, S-Benzyl-thiomilchsäure $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver Thiomilchsäure (Bd. III, S. 289) in Natronlauge mit Benzylchlorid (SUTER, *H.* **20**, 578; vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 190). Aus α-Brompropionsäureester und Benzylmercaptan in alkal. Lösung (BAUMANN bei SUTER, *H.* **20**, 579). — Prismen. F: 73—74°; unlöslich in Wasser und Äther (S.).

β-Benzylthio-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *Ph. Ch.* **48**, 55. — *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Chlorcrotonsäure (F: 94,5°) mit der berechneten Menge Natrium-benzylmercaptid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—194° (Zers.) (A.). Löslich in 131 Tln. Alkohol bei 15°, unlöslich in Wasser (A.). — Bei längerem Erhitzen im Rohre auf 130—160° entsteht neben geringen Mengen β-[Benzylthio]-isocrotonsäure unter Abspaltung von CO_2 Isopropenylbenzylsulfid.

β-Benzylthio-isocrotonsäure $C_{11}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *Ph. Ch.* **48**, 55. — *B.* Neben Dibenzyldisulfid beim Kochen des Natriumsalzes der β-Chlorisocrotonsäure mit 1 Mol.-Gew. Natrium-Benzylmercaptid und Alkohol (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1647). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β.β-Bis-benzylthio-buttersäureester mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (A.; POSNER, *B.* **34**, 2658). Entsteht in geringer Menge neben viel Isopropenylbenzylsulfid (S. 454) (A.) bei längerem Erhitzen von β-Benzylthio-crotonsäure im Rohr auf 130—160° (A., *B.* **29**, 1652). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (A.). Schmilzt bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit (Po.). Löslich in 30 Tln. Alkohol bei 15°; ziemlich leicht löslich in Äther und Chloroform (A.). — Zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Isopropenylbenzylsulfid (A.). Wird beim Kochen mit Alkalien oder mit konz. Salzsäure unter Bildung von Benzylmercaptan gespalten (A.).

Benzylthio-bernsteinsäure, S-Benzyl-thioäpfelsäure $C_{11}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Thioäpfelsäure (Bd. III, S. 439) und Benzylchlorid in alkal. Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 87). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 181°.

α-Benzylthio-brenzweinsäure $C_{12}H_{14}O_4S = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Mercaptobrenzweinsäure (Bd. III, S. 446), Benzylchlorid und 10%iger Natronlauge (ANDREASCH, *M.* **18**, 62). — Nadeln. F: 145°.

„Benzylthio-maleinsäure" $C_{11}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH{:}C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Sulfhydrylmaleinsäure (Bd. III, S. 786) durch Schütteln der alkoh. Lösung mit Benzylchlorid und Natronlauge (ANDREASCH, *M.* **18**, 84). — Nadeln. F: 175°.

α-Oxy-α-benzylthio-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C(OH)(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenreiben von Brenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. Benzylmercaptan (POSNER, *B.* **36**, 299). — Amorph. F: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-Phenylthio-α-benzylthio-propionsäure, Brenztraubensäure-phenylbenzylmercaptol $C_{16}H_{16}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_6H_5)(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-α-phenylthio-propionsäure und Benzylmercaptan in Chloroform mittels HCl (P., *B.* **38**, 302). — Krystalle

(aus Methylalkohol). F: 72°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Chloroform entsteht α-Phenylsulfon-α-benzylsulfon-äthan.

α.α-Bis-benzylthio-propionsäure, Brenztraubensäure-dibenzylmercaptol $C_{17}H_{18}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-α-benzylthio-propionsäure und Benzylmercaptan in Chloroform mittels HCl (POSNER, *B.* **36**, 299). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 98—100°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β.β-Bis-benzylthio-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-dibenzylmercaptol $C_{20}H_{24}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmercaptan und Acetessigester mittels HCl (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1648; P., *B.* **34**, 2657). — Öl. Liefert bei der Verseifung β-Benzylthio-isocrotonsäure (S. 463) (A.; P.).

β.β-Bis-benzylsulfon-buttersäure-äthylester $C_{20}H_{24}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Bis-benzylthio-buttersäure-äthylester durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **34**, 2657). — Flocken (aus Alkohol). Sintert bei 138—139°. Schmilzt bei 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure, Lävulinsäure-dibenzylmercaptol $C_{19}H_{22}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Benzylmercaptan in essigsaurer Lösung mittels HCl (P., *B.* **34**, 2650). Durch Verseifung des γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure-äthylesters (P., *B.* **34**, 2653). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-dibenzylmercaptol $C_{21}H_{26}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmercaptan und Lävulinsäureester mittels HCl (P., *B.* **34**, 2653). — Öl. Bei Verseifung entsteht γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure.

γ.γ-Bis-benzylsulfon-n-valeriansäure $C_{19}H_{22}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure in Eisessig mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2651). — Blättchen oder Nadeln. Sintert bei 120°. Schmilzt bei 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

γ.γ-Bis-benzylsulfon-n-valeriansäure-äthylester $C_{21}H_{26}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von γ.γ-Bis-benzylthio-n-valeriansäure-äthylester in Eisessig mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (POSNER, *B.* **34**, 2653). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Verseifung γ.γ-Bis-benzylsulfon-n-valeriansäure.

β.β-Bis-benzylthio-α-methyl-buttersäure, Methylacetessigsäure-dibenzylmercaptol $C_{19}H_{22}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des β.β-Bis-benzylthio-α-methyl-buttersäure-äthylesters mit siedender 10%iger Natronlauge (P., *B.* **34**, 2661). — Krystalle. Beginnt bei 100° zu sintern. F: 131—133°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

β.β-Bis-benzylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester, Methylacetessigsäure-äthylester-dibenzylmercaptol $C_{21}H_{26}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylacetessigester und Benzylmercaptan mittels HCl (P., *B.* **34**, 2660). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. — Bei der Verseifung mit siedender 10%iger Natronlauge entsteht β.β-Bis-benzylthio-α-methyl-buttersäure.

β.β-Bis-benzylsulfon-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{21}H_{26}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von β.β-Bis-benzylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester in Eisessig mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2661). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser. — Bei der Verseifung mit 10%iger Natronlauge entsteht Benzoesäure.

β.β-Bis-benzylthio-α-äthyl-buttersäure, Äthylacetessigsäure-dibenzylmercaptol $C_{20}H_{24}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β.β-Bis-benzylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester mit 10%iger Natronlauge (P., *B.* **34**, 2667). — Krystalle. F: 86—87°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

β.β-Bis-benzylsulfon-α-äthyl-buttersäure-äthylester $C_{22}H_{28}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester und Benzylmercaptan mittels HCl und oxydiert den erhaltenen öligen β.β-Bis-benzylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2666). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

β.β-Bis-benzylthio-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester, α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester-dibenzylmercaptol $C_{22}H_{28}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester und Benzylmercaptan mittels HCl (P., *B.* **34**, 2670). — Öl.

β.β-Bis-benzylsulfon-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{22}H_{28}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des β.β-Bis-benzylthio-α.α-dimethyl-acetessigsäure-äthylesters mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (POSNER, *B.* **34**, 2670). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 130—136°. — Bei der Verseifung wird nur Benzoesäure erhalten.

α-Benzylthio-β-oxo-propionsäure-äthylester bezw. **β-Oxy-α-benzylthio-acrylsäure-äthylester** $C_{12}H_{14}O_3S = OHC\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus S-Benzyl-thioglykolsäure-äthylester und Ameisensäureäthylester in Äther in Gegenwart von Natrium (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 278). — F: 57—58°. Sehr leicht löslich. — Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. Gibt mit bromwasserstoffsaurem O-Äthyl-isoharnstoff und Natronlauge 2-Äthylthio-5-benzylthio-4-oxo-pyrimidin-dihydrid-(3.4) $C_2H_5\cdot S\cdot C{<}^{NH-CO}_{N\text{——}CH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3636). — Liefert mit $FeCl_3$ eine hellrote Färbung.

[β-Amino-äthyl]-benzyl-sulfid $C_9H_{13}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 6 g N-[β-Benzylthio-äthyl]-phthalamidsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ mit 600 ccm Salzsäure (D: 1,13) (MICHELS, *B.* **25**, 3050). — Zersetzliches Öl. $Kp_{754,5}$: 270—272°. — $C_9H_{13}NS + HCl$. — Pikrat $C_9H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$. F: 123—127°. — $2C_9H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbes Krystallpulver.

β-Benzylthio-α-amino-propionsäure, S-Benzyl-cystein $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Suter $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cystein, Natronlauge und Benzylchlorid (SUTER, *H.* **20**, 562). — Blätter. Schmilzt bei 215° unter Bräunung. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak ab. Gibt in alkal. Lösung mit CuO Kupferbenzylmercaptid.

b) Präparat von Neuberg und Mayer $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Cystein, Natronlauge und Benzylchlorid (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 490). — Krystallblättchen. F: 226—228° (korr.). — Beim Erwärmen mit FEHLINGscher Lösung wird Kupferbenzylmercaptid abgespalten.

Dibenzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Gewöhnliches Dibenzyldisulfid, α-Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen von Schwefel in eine Lösung von Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3324). Aus Benzylchlorid und Na_2S_2 in siedender alkoh. Lösung (BLANKSMA, *R.* **20**, 137; vgl. MÄRCKER, *A.* **136**, 87). Beim Erwärmen von Benzalchlorid mit einer alkoh. Lösung von KHS (CAHOURS, *A.* **70**, 40; vgl.: FLEISCHER, *A.* **140**, 234; BÖTTINGER, *B.* **12**, 1053; KLINGER, *B.* **15**, 862; FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2870). Bei der Oxydation von Benzylmercaptan durch Luftsauerstoff, besonders in Gegenwart von Ammoniak (MÄRCKER, *A.* **136**, 86). Aus benzylthioschwefelsaurem Natrium bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung oder in Sodalösung (PRICE, TWISS, *Soc.* **91**, 2026). Aus benzylthioschwefelsaurem Natrium beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge oder Sodalösung im Wasserstoffstrom (PR., T., *Soc.* **93**, 1399). Aus benzylthioschwefelsaurem Natrium in wäßr.-alkoh. Lösung durch Jod auf dem Wasserbade (PR., T., *Soc.* **95**, 1490). Aus Dibenzylsulfoxyd bei 210°, neben SO_2, Toluol und Benzaldehyd (FR., ACHERT, *B.* **36**, 544). Neben anderen Produkten beim kurzen Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Chloroformlösung von Dibenzylsulfoxyd (HERRMANN, *B.* **39**, 3813). — *Darst.* Man versetzt Benzylmercaptan mit einer äther. Bromlösung, solange noch Entfärbung eintritt (MÄRCKER, *A.* **140**, 86). Man löst 10 g Natriumhydroxyd in Alkohol, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, gibt 4 g Benzalchlorid hinzu und erwärmt 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade. Man filtriert darauf von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab, versetzt das Filtrat mit Wasser und krystallisiert die Fällung aus Alkohol um (FR., SCHM., *B.* **40**, 2870). — Blättchen (aus Alkohol). F: 71—72° (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 15). Leicht löslich in Benzol (FL., *A.* **140**, 235), Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (M., *A.* **136**, 86). — Geht beim Belichten der Eisessiglösung durch Sonnenlicht in Gegenwart von Jod in β-Benzyldisulfid (S. 466) über (HINSBERG, *B.* **41**, 632). Zerfällt oberhalb 270° unter Entwicklung von H_2S in Toluol, Stilben, Tetraphenylthiophen, α.β.γ.δ-Tetraphenylbutan und Schwefel (FR., A., *B.* **36**, 539). Über

die Oxydation mit Salpetersäure vgl. FL., *A.* **140**, 236. Gibt in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd Dibenzyldisulfoxyd (HINSBERG, *B.* **41**, 2839). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure Benzylmercaptan (HI., *B.* **41**, 632). Wird von Brom allein bei 100° nicht angegriffen (M., *A.* **140**, 88). Erhitzt man Dibenzyldisulfid mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen neben harzigen Produkten Benzoesäure, Bromwasserstoff und Schwefel (M., *A.* **140**, 88). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak oberhalb 250° entsteht wenig Stilben (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2150). Kocht man Dibenzyldisulfid mit alkoh. Kalilauge und fährt nach dem Zusatz von Benzylchlorid mit dem Kochen fort, so erhält man (unter intermediärer Bildung von Benzylmercaptan) Dibenzylsulfid und Benzoesäure (PR., T., *Soc.* **97**, 1179). Läßt man dagegen die Einw. von alkoh. Kalilauge in Gegenwart von Benzylchlorid vor sich gehen, so entsteht Benzaldehyd-dibenzylmercaptal (PR., T.). Beim Schmelzen von Dibenzyldisulfid mit Kaliumhydroxyd entsteht Benzylmercaptan (BÖTTINGER, *B.* **12**, 1054). — $C_{14}H_{14}S_2+AgNO_3$. *B.* Beim Mischen der kalt gesättigten alkoh. Lösungen von Dibenzyldisulfid und $AgNO_3$ (KLINGER, *B.* **15**, 863). Federartige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, nicht schwer in Alkohol.

b) Durch Belichtung modifiziertes Dibenzyldisulfid, β-Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf eine Eisessiglösung des gewöhnlichen Dibenzyldisulfids (S. 465) in Gegenwart von Jod (HINSBERG, *B.* **41**, 632). — Farblose Blättchen (aus Methylalkohol oder Alkohol); Nadeln oder zugespitzte Prismen (aus Essigsäure). F: 69—70°. — Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge in das gewöhnliche Dibenzyldisulfid über.

Dibenzyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO\cdot SO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Aus Dibenzyldisulfid in Eisessig durch 30%iges Wasserstoffsuperoxyd (H., *B.* **41**, 2839). Durch Zersetzung der Toluol-ω-sulfinsäure in wäßr. Lösung (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3310). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108°; unlöslich in Wasser (F., DE S. P.). — Wirkt auf Jodlösung nicht ein (F., DE S. P.). Beim Kochen mit Wasser macht sich ein schwach lauchartiger Geruch bemerkbar (H.). Gibt mit Methyljodid und Kalilauge Methylbenzylsulfon (F., DE S. P.). Liefert mit Benzylchlorid und Kalilauge Dibenzylsulfon und Dibenzylsulfoxyd (F., DE S. P.; F., ROESICKE, *B.* **41**, 3408, 3410).

Verbindung $C_{15}H_{14}O_2S_2$. *B.* Man leitet in eine Lösung von Dibenzyldisulfoxyd Chlorwasserstoff, gibt Formaldehyd hinzu und kocht (FROMM, *B.* **41**, 3420). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°.

Thioschwefelsäure-S-benzylester, Benzylthioschwefelsäure $C_7H_8O_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$ s. S. 439.

4-Chlor-benzylmercaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus p-Chlor-benzylchlorid und alkoh. KHS (BEILSTEIN, *A.* **116**, 347; B., KUHLBERG, *A.* **147**, 346). Aus p-Chlor-benzylbromid und KSH in Alkohol (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 167). — Nach BEILSTEIN, KUHLBERG Krystalle vom Schmelzpunkt 84—85°, nach JACKSON, WHITE eine übelriechende Flüssigkeit, die im Kältegemisch krystallinisch erstarrt und dann bei 19—20° schmilzt. — $Hg(C_7H_6ClS)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem (J., W.).

Bis-[4-chlor-benzyl]-sulfid, 4.4'-Dichlor-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2S$. *B.* Bei der Einw. von KSH auf p-Chlor-benzylbromid (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 166). — Nadeln. F: 42°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, CS_2.

Bis-[4-chlor-benzyl]-sulfon, 4.4'-Dichlor-dibenzylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Neben p-Chlor-benzylsulfonsäure bei der Einw. von p-Chlor-benzylchlorid auf Kaliumsulfit; unterscheidet sich von jener durch Unlöslichkeit in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 374). Bei der Oxydation von Bis-[4-chlor-benzyl]-sulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (V., H.), 165° (J., W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Ligroin (J., W.).

Thiocyansäure-[4-chlor-benzyl]-ester, 4-Chlor-benzylrhodanid $C_8H_6NClS = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von p-Chlor-benzylbromid mit alkoh. Rhodankaliumlösung (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 91). — Unangenehm riechende Nadeln. F: 17°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther usw.

Bis-[4-chlor-benzyl]-disulfid, 4.4'-Dichlor-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = [C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Man kocht p-Chlor-benzylbromid mit einer alkoh. Lösung von KHS, dampft den Alkohol ab und läßt auf das zurückbleibende Gemisch von Mercaptan und Disulfid Luftsauerstoff einwirken (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 168). Beim Erwärmen von p-Chlorbenzylbromid mit einer alkoh. Lösung von Na_2S_2 (J., W.). Bei der Oxydation von p-Chlorbenzylmercaptan mit der berechneten Menge Brom in Äther (J., W.). — Unangenehm riechende Nadeln. F: 59°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol, CS_2.

Bis-[4-chlor-benzyl]-disulfoxyd, 4.4'-Dichlor-dibenzyldisulfoxyd $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S_2$ $= [C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot SO-]_2$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Beim Behandeln von Bis-[4-chlor-benzyl]-disulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 169). — Wachsartig. F: 120°; leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol, Eisessig (J., W.).

Thiocyansäure-[2-brom-benzyl]-ester, 2-Brom-benzylrhodanid $C_8H_6NBrS =$ $C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Öl (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**. 317).

4-Brom-benzylmercaptan $C_7H_7BrS = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus p-Brom-benzylbromid und alkoh. KHS (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* **5**, 268). — Krystallinisch. Riecht unangenehm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Eisessig. — $Hg(C_7H_6BrS)_2$. Perlmutterglänzende Masse (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in CS_2 und Äther.

Bis-[4-brom-benzyl]-sulfid, 4.4'-Dibrom-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}Br_2S = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus p-Brom-benzylbromid und alkoh. Na_2S (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* **5**, 267). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58—59°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin oder Eisessig, leicht in CS_2, Benzol und Äther.

Bis-[4-brom-benzyl]-sulfon, 4.4'-Dibrom-dibenzylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Br_2S = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Bis-[4-brom-benzyl]-sulfid mit der theoretischen Menge CrO_3 in Eisessig (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* **5**, 267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig, leicht in Äther und CS_2.

Thiocyansäure-[4-brom-benzyl]-ester, 4-Brom-benzylrhodanid $C_8H_6NBrS =$ $C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von p-Brom-benzylbromid mit einer alkoh. Lösung von Rhodankalium (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 25°. Sehr löslich in Alkohol. Riecht stark und unangenehm.

Bis-[4-brom-benzyl]-disulfid, 4.4'-Dibrom-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Br_2S_2 =$ $[C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus p-Brom-benzylbromid und Na_2S_2 in Alkohol (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* **5**, 269). Bei der Einw. des Luftsauerstoffs auf p-Brom-benzylmercaptan (J., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, CS_2 und Benzol.

Thiocyansäure-[4-jod-benzyl]-ester, 4-Jod-benzylrhodanid $C_8H_6NIS = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Aus p-Jod-benzylbromid und Rhodankalium in Alkohol (MABERY, JACKSON, *B.* **11**, 58). — Platten (aus Alkohol). F: 40°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, CS_2, Eisessig und Benzol.

2-Nitro-benzylmercaptan $C_7H_7O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Entsteht neben Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid bei der Einw. von NH_3 und H_2S auf o-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (JAHODA, *M.* **10**, 883; vgl. CASSIRER, *B.* **25**, 3029; GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 161). Man führt o-Nitro-benzylchlorid durch Kochen mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von Natriumthiosulfat in das Natriumsalz der [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure über und erhitzt das letztere mit wäßr. Schwefelsäure bis fast zum Sieden (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1726). Neben Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid bei 2-stdg. Kochen von Monothiocarbamidsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester mit 10 Tln. 20%iger Salzsäure (G., ST., *B.* **29**, 160). — Nach GABRIEL und STELZNER krystallisiert o-Nitro-benzylmercaptan aus Methylalkohol oder Essigester in gelben Nadeln, schmilzt bei 42—44° und zersetzt sich beim Destillieren; nach JAHODA schmilzt es bei 47°; nach PRICE und TWISS wird es in hellgelben Krystallen erhalten, schmilzt bei 29,5° und destilliert unter 15 mm Druck bei 149°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Jodlösung Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid (G., ST.; P., T.). Mit 33%iger Kalilauge entstehen Benzisothiazol $C_6H_4<\underset{N}{\overset{CH}{|}}>S$ (Syst. No. 4195) und Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid (G., ST.). Benzisothiazol wird auch bei der Einw. von $SnCl_2$ und Salzsäure erhalten (G., ST.).

Methyl-[2-nitro-benzyl]-sulfid $C_8H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Man gibt allmählich unter Kühlung eine Lösung von 5,5 g Natrium in 250 ccm Methylalkohol zu einer Lösung von 40 g o-Nitro-benzylmercaptan in 250 ccm Methylalkohol (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 163). — Öl. — Beim Erwärmen mit CH_3I auf 100° entstehen Trimethylsulfinjodid, Dimethyl-[2-nitro-benzyl]-sulfinjodid (?) und o-Nitro-benzyljodid.

Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid, 2.2'-Dinitro-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 und dann von H_2S in eine auf 15° gehaltene, gesättigte alkoh. Lösung von o-Nitro-benzylchlorid (JAHODA, *M.* **10**, 874). Entsteht neben o-Nitro-benzylmercaptan beim Kochen von Monothiocarbamidsäure-[2-nitro-benzyl]-ester mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 162). — Gelbstichige Blättchen (aus Alkohol); schwefelgelbe große Krystalle (aus Benzol) (J.). Monoklin prismatisch (GRÄNZER, *M.* **10**, 876; *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 217). F: 124° (J.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol (J.).

Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfoxyd, 2.2'-Dinitro-dibenzylsulfoxyd $C_{14}H_{12}O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$ in eine eisessigsaure Lösung von Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid (JAHODA, *M.* **10**, 882). — Flocken. F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfon, 2.2'-Dinitro-dibenzylsulfon $C_{14}H_{12}O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid mit rauchender Salpetersäure auf 150° oder beim Behandeln mit überschüssigem $KMnO_4$ und Eisessig (JAHODA, *M.* **10**, 882). — Nädelchen. F: 200°.

Monothiokohlensäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester-amid, Monothiocarbamidsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester $C_8H_8O_3N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 10-stdg. Stehen von 5 g 2-Nitro-benzylrhodanid mit 25 ccm konz. Schwefelsäure bei 0° (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1027; G., STELZNER, *B.* **29**, 160). — Nadeln. F: 115—117° (G., P.). Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl entsteht Benzisothiazol (G., P.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3, H_2S, 2-Nitro-benzylmercaptan und Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid (G., P.).

Thiocyansäure-[2-nitro-benzyl]-ester, 2-Nitro-benzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 25 g o-Nitro-benzylchlorid und 15 g KSCN in 75 ccm absol. Alkohol (CASSIRER, *B.* **25**, 3028; vgl. EUG. FISCHER, D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 98). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75° (C.). Gibt in ammoniakalisch-alkoh. Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid (C.). Zerfällt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in SO_2, CO_2, NH_3 und Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1027). Liefert beim Stehen mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung den Monothiocarbamidsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester (G., P.).

Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid, 2.2'-Dinitro-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-benzylchlorid mit einer alkoh. Lösung von Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **20**, 137). Aus [2-nitro-benzyl]-thioschwefelsaurem Natrium in wäßr.-alkoh. Lösung mittels Sodalösung bei 60° (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1405). Beim Eintragen von Jod in die Lösung des [2-nitro-benzyl]-thioschwefelsauren Natriums, die man durch Erwärmen von o-Nitro-benzylchlorid mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoh. Lösung erhält (P., T., *Soc.* **95**, 1491). Aus 2-Nitro-benzylmercaptan mit alkoh. Jodlösung (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 160). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 33%iger Kalilauge auf 2-Nitro-benzylmercaptan (G., ST., *B.* **29**, 161). Beim Einleiten von H_2S in 50 g 2-Nitro-benzyl-rhodanid, gelöst in 250 ccm Alkohol und 25 ccm alkoh. Ammoniak (G., POSNER, *B.* **28**, 1025; vgl. CASSIRER, *B.* **25**, 3029). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113° (C.). Unlöslich in Säuren und in Alkalien (C.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade 2-Amino-benzylmercaptan (G., P.).

Thioschwefelsäure-S-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 449.

3-Nitro-benzylmercaptan $C_7H_7O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Man stellt aus m-Nitro-benzylchlorid und Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoh. Lösung das [3-nitro-benzyl]-thioschwefelsaure Natrium dar und erwärmt dieses mit verd. Schwefelsäure bis fast zum Sieden (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1727). Beim 2-stdg. Kochen von Monothiocarbamidsäure-[3-nitro-benzyl]-ester mit 20%iger Salzsäure (LUTTER, *B.* **30**, 1068). — Gelblichweiße Nadeln. F: 11—12° (L.), 14° (T., P.). Kp_{18}: 164° (T., P.). Zersetzt sich beim Destillieren (L.). Verursacht auf der Haut Brennen (L.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ein orangerotes Bleisalz (L.).

Methyl-[3-nitro-benzyl]-sulfid $C_8H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzylmercaptan, Natriummethylat und CH_3I in methylalkoholischer Lösung (LUTTER, *B.* **30**, 1070). — Nadeln. F: 31°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Petroläther. Zersetzt sich bei der Destillation. Riecht im feuchten Zustande nach Geranien.

Bis-[3-nitro-benzyl]-sulfid, 3.3'-Dinitro-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus 3-Nitro-benzylmercaptan, m-Nitro-benzylchlorid und Natriummethylat in Methylalkohol (LUTTER, *B.* **30**, 1072). — Blättchen (aus Alkohol). F: 109—110°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich.

Monothiokohlensäure-S-[3-nitro-benzyl]-ester-amid, Monothiocarbamidsäure-[3-nitro-benzyl]-ester $C_8H_8O_3N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 3-Nitro-benzylrhodanid in konz. Schwefelsäure bei 0° (LUTTER, *B.* **30**, 1067). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 121,5°. Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Ligroin und kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 3-Nitro-benzylmercaptan und ein Gemisch von Bis-[3-nitro-benzyl]-sulfid und Bis-[3-nitro-benzyl]-disulfid.

Thiocyansäure-[3-nitro-benzyl]-ester, 3-Nitro-benzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-benzylchlorid mit Rhodankalium in 90%igem Alkohol (LUTTER, *B.* **30**, 1066). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, leicht in Äther, ziemlich in Alkoholen, schwer in Petroläther. Verursacht auf der Haut Brennen. — Geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure bei 0° in Monothiocarbamidsäure-[3-nitro-benzyl]-ester über.

Bis-[3-nitro-benzyl]-disulfid, 3.3'-Dinitro-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Bei der Oxydation des 3-Nitro-benzylmercaptans mit alkoh. Jodlösung oder mit konz. Schwefelsäure (LUTTER, *B.* **30**, 1068). Aus [3-nitro-benzyl]-thioschwefelsaurem Natrium in wäßr. Lösung durch Na_2CO_3 bei 60° (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1404). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 103—104° (L.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (L.).

Thioschwefelsäure-S-[3-nitro-benzyl]-ester, [3-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 450.

4-Nitro-benzylmercaptan $C_7H_7O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Man stellt aus p-Nitro-benzylchlorid und Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoh. Lsg. [4-nitro-benzyl]-thioschwefelsaures Natrium dar und erwärmt dieses mit wäßr. Schwefelsäure bis fast zum Sieden (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1727). 4-Nitro-benzylmercaptan entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf p-Nitro-benzylchlorid (P., T.). — Gelbe Nadeln. F: 51° (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2008), 52,5°; Kp_{15}: 164° (P., T.). — Gibt mit Aldehyden und Ketonen gut krystallisierende Mercaptale und Mercaptole und eignet sich daher als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone (SCH., M.).

Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfid, 4.4'-Dinitro-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Schwefelammonium (O. FISCHER, *B.* **28**, 1338; PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1728). — Blättchen (aus Benzol). F: 159° (O. F.). Schwer löslich in Alkohol (O. F.).

Äthyliden-bis-[4-nitro-benzylsulfid], $\alpha.\alpha$-Bis-[4-nitro-benzylthio]-äthan, Acetaldehyd-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt Alkohol mit Chlorwasserstoff, löst darin das Zinksalz des 4-Nitro-benzylmercaptans und gibt die berechnete Menge Acetaldehyd hinzu (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2007). — Farblose Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 82°.

Thiocyansäure-[4-nitro-benzyl]-ester, 4-Nitro-benzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Rhodankalium oder durch Nitrieren von Benzylrhodanid (HENRY, *B.* **2**, 638). — Nadeln. Nicht destillierbar.

Dithiokohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-amid, Dithiocarbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_8H_8O_2N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid und dithiocarbamidsaurem Ammonium (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975). — F: 135°.

Dithiokohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-dipropylamid, N.N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_{14}H_{20}O_2N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Gelbliche Prismen. F: 60° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 591).

Bis-[4-nitro-benzyl]-disulfid, 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf p-Nitro-benzylchlorid (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1728). Aus 4-Nitro-benzylmercaptan durch Jod (P., T., *Soc.* **95**, 1727). Aus [4-nitro-benzyl]-thioschwefelsaurem Natrium in Wasser durch Sodalösung (P., T., *Soc.* **93**, 1403). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126,5°; leicht löslich in heißem Alkohol und in Pyridin (P., T., *Soc.* **93**, 1404).

Thioschwefelsäure-S-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 452.

Derivate des Selenanalogons des Benzylalkohols.

Dimethylbenzylselenoniumhydroxyd, Dimethylbenzylseleninhydroxyd $C_9H_{14}OSe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Trijodid entsteht neben Trimethylselenoniumjodid und Benzyljodid beim Digerieren von Dibenzyldiselenid und einem Überschuß von Methyljodid (JACKSON, *A.* **179**, 18). — **Trijodid** $C_9H_{13}Se \cdot I + I_2$. Schwarze metallglänzende

Nadeln von widrigem Geruche (aus Alkohol). F: 65°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol und in Äther. — $2C_9H_{13}Se \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

p-Tolyl-benzyl-selenid $C_{14}H_{14}Se = C_6H_5\text{-}CH_2 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Tolylmagnesiumbromid und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Benzyljodid (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 672). — Blättchen (aus Alkohol). F: 32—33°.

Dibenzylselenid $C_{14}H_{14}Se = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$. *B.* Eine alkoh. Ätznatronlösung wird bei Ausschluß von Luft mit P_2Se_5 behandelt und dann mit Benzylchlorid gekocht (JACKSON, *A.* **179**, 8). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Riecht schwach. — $2C_{14}H_{14}Se + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Selenocyansäure-benzylester, Benzylselenocyanat $C_8H_7NSe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Benzylchlorid und Kaliumselenocyanat in kaltem Alkohol (JACKSON, *A.* **179**, 15). — Äußerst widrig riechende Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 71,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther.

Dibenzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoh. Lösung von Natriumdiselenid (JACKSON, *A.* **179**, 12). Bei der Oxydation von benzylselenoschwefelsaurem Kalium in Alkohol mit Jod (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1737). Bei der Elektrolyse des benzylselenoschwefelsauren Kaliums in Wasser in Gegenwart von $KHCO_3$ (P., Jo.). — Gelbe Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (JA.), 92—93° (P., Jo.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (JA.). Färbt sich am Licht rot (JA.; P., Jo.).

Selenoschwefelsäure-Se-[2-nitro-benzyl]-ester, [2-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$ s. S. 449.

Bis-[2-nitro-benzyl]-diselenid, 2.2'-Dinitro-dibenzyldiselenid $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2 = [O_2N \cdot C_6H_4\text{-}CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Durch Oxydation des [2-nitro-benzyl]-selenoschwefelsauren Kaliums mit Jod (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1736). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 103,5°. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge eine tiefrote Färbung.

Selenoschwefelsäure-Se-[3-nitro-benzyl]-ester, [3-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N \cdot C_6H_4\text{-}CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$ s. S. 450.

Bis-[3-nitro-benzyl]-diselenid, 3.3'-Dinitro-dibenzyldiselenid $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Durch Oxydation des [3-nitro-benzyl]-selenoschwefelsauren Kaliums in Alkohol mit Jod (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1735). Bei der Elektrolyse von [3-nitro-benzyl]-selenoschwefelsaurem Kalium in Wasser in Gegenwart von $KHCO_3$ (P., J.). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Wird am Licht langsam rot. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge eine rote Färbung.

Selenocyansäure-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-selenocyanat $C_8H_6O_2N_2Se = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Benzylselenocyanat in eine auf —4° abgekühlte, rauchende Salpetersäure (JACKSON, *A.* **179**, 16). Aus p-Nitro-benzylchlorid mit Kaliumselenocyanat in siedendem Alkohol (J.). — Fast geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 122,5°. Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

Selenoschwefelsäure-Se-[4-nitro-benzyl]-ester, [4-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure $C_7H_7O_5NSSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$ s. S. 452.

Bis-[4-nitro-benzyl]-diselenid, 4.4'-Dinitro-dibenzyldiselenid $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Bei der Oxydation von [4-nitro-benzyl]-selenoschwefelsaurem Kalium in wäßr.-alkoh. Lösung durch alkoh. Jodlösung (PRICE, JONES, *Soc.* **95**, 1734). Bei der Elektrolyse des [4-nitro-benzyl]-selenoschwefelsauren Kaliums in Wasser in Gegenwart von $KHCO_3$ (P., J.). — Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 107,5°. — Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Selen. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge tiefrot.

6. ***Urogol*** C_7H_8O (?) s. bei „Urogon", Syst. No. 4866.

3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-äthyl-benzol, o-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Buchenholz und Eichenholz, daher im Holzteer-Kreosot enthalten (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 702). Aus 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) durch Kalischmelze

(BEILSTEIN, KUHLBERG, *A*, **156**, 211; SEMPOTOWSKI, *B*. **22**, 2672). Aus o-Amino-äthylbenzol durch Behandlung der mineralsauren Lösung mit $NaNO_3$ und Erwärmen der Lösung (SUIDA, PLOHN, *M*. 1, 175; SEMP.; BÉH., CH., *Bl*. [3] **11**, 209). Beim Erhitzen von Cumaron (Syst. No. **2367**) mit alkoh. Kali auf 200°, neben anderen Produkten (STOERMER, KAHLERT, *B*. **34**, 1808; **35**, 1631). Entsteht neben Cumaran (Syst. No. 2366) bei der Reduktion von Cumaron mit Natrium und siedendem absol. Alkohol (ALEXANDER, *B*. **25**, 2410). Beim Destillieren von Paracumaron (Syst. No. 2367), neben viel Cumaron, Phenol und Äthylbenzol (KRAEMER, SPILKER, *B*. **33**, 2259). Durch 3-stdg. Kochen von Cumaran mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Weiterbehandeln des gewonnenen Öles mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (BAEYER, SEUFFERT, *B*. **34**, 52). — Bleibt bei —18° flüssig (SU., P.). Kp_{756}: 206,5° bis 207,5° (korr.) (BÉH., CH., *Bl*. [3] **11**, 210); Kp_{760}: 195—197°; Kp_{20}: 92—95° (ST., KA.). D^0: 1,0371 (BÉH., CH., *Bl*. [3] **11**, 210). In Wasser sehr wenig löslich; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (BÉH., CH., *Bl*. [3] **11**, 210). — Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen (SU., P.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (SU., P.; SEMP.). — Gibt mit wenig Eisenchlorid eine violettblaue (BÉH., CH., *Bl*. [3] **11**, 210), blaue (ST., K.) Färbung. — $Ba(C_8H_9O)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch CO_2 zerlegt. Gibt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge (SU., P.).

o-Äthyl-phenol (Phlorol) soll nach OLIVERI (*G*. **13**, 263; vgl. HLASIWETZ, *A*. **102**, 166) auch neben Phenol entstehen, wenn das Bariumsalz der Phloretinsäure ($HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2)^1C_6H_4(OH)^4$ (Syst. No. 1073) mit Kalk destilliert wird.

2-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-äthyl-phenyl]-äther, o-Äthyl-anisol $C_9H_{12}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, bei der Destillation von 1 Tl. Ammoniakgummiharz mit 10 Tln. Zinkstaub (CIAMICIAN, *B*. **12**, 1658). Durch Reduktion von o-Vinyl-anisol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, EPPELSHEIM, *B*. **36**, 3591). — Kp: 190—192° (C.); Kp_{758}: 186—188° (korr.); Kp_{11}: 70—71°; D_4^{19}: 0,9636; n_D: 1,512 (K., E.).

2-Äthoxy-1-äthyl-benzol, Äthyl-[2-äthyl-phenyl]-äther, o-Äthyl-phenetol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Man läßt 8 g Natrium auf eine Lösung von 25 g o-Jodphenetol und 20 g Äthyljodid in Benzol erst 4—5 Stunden bei 120—140° und dann noch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken (JANNASCH, HINRICHSEN, *B*. **31**, 1824). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem und zugleich schwach phenolähnlichem Geruch. Kp: 189—192°.

[2-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Durch Erhitzen von Chloracetal mit o-Äthyl-phenol und alkoh. Natriumäthylatlösung auf 180° (BOES, Dissertation [Rostock 1899], S. 69). — Fruchtähnlich riechendes Öl. Kp: 275° (STOERMER, *A*. **312**, 299). — Wird durch konz. Schwefelsäure zu polymerem 7-Äthylcumaron kondensiert (ST.).

1¹-Chlor-2-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{11}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Methyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol (KLAGES, EPPELSHEIM, *B*. **36**, 3590). — Gelbes Öl. — Spaltet beim Erhitzen unter Harzbildung Chlorwasserstoff ab. Liefert mit Pyridin bei 100° das Chlorid $C_5H_5N(Cl)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, bei 115° o-Vinyl-anisol.

1²-Brom-2-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_9OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B*. Durch Einleiten von HBr in eine mit $ZnCl_2$ versetzte alkoh. Lösung von β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (STOERMER, KAHLERT, *B*. **34**, 1810). — Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Geht durch Erwärmen mit Wasser in Cumaran über.

1¹.1².1²-Tribrom-2-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}OBr_3 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Aus β-Brom-2-äthoxy-styrol und Brom in CS_2 (FITTIG, CLAUS, *A*. **269**, 5). — Prismen (aus Alkohol). F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol.

x.x.x-Tribrom-2-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_7OBr_3$. *B*. Durch Schütteln von o-Äthylphenol mit Bromwasser (STOERMER, KAHLERT, *B*. **35**, 1631). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74°.

3.5.1¹.1²-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_6OBr_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B*. Aus o-Vinyl-phenol und Brom in Eisessig (FRIES, FICKEWIRTH, *B*. **41**, 370). — Krystalle (aus Benzin). F: 105°. — Wird durch Alkali- und Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur verändert.

eso-Dinitro-2-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_8O_5N_2 = C_2H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B*. Beim Eintragen von o-Äthyl-phenol in abgekühlte rauchende Salpetersäure (SUIDA, PLOHN, *M*. 1, 181). — $Ba(C_8H_7O_5N_2)_2$ (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — Bleisalz. Orangegelber Niederschlag. Explodiert sehr heftig durch Schlag oder konz. Schwefelsäure.

2. ***3-Oxy-1-äthyl-benzol, m-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B*. Beim Schmelzen von 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) mit Kali (SEMPOTOWSKI, *B*. **22**, 2674). Aus

m-Amino-äthylbenzol durch Diazotieren und Zersetzung der Diazoniumlösung (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 211). — Krystalle. Schmilzt gegen —4°; Kp_{752}: 214°; D^0: 1,0250 (B., CH.). — Gibt bei der Kalischmelze m-Oxy-benzoesäure (S.). — Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (B., CH.).

3-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-äthyl-phenyl]-äther, m-Äthyl-anisol $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des m-Vinyl-anisols mit Natrium und Alkohol (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* 36, 3592). — Flüssig. Kp_{758}: 196—197°; Kp_{12}: 77—78°. D_4^{19}: 0,95746. n_D: 1,5102.

3-Acetoxy-1-äthyl-benzol, Essigsäure-[3-äthyl-phenyl]-ester. $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Äthyl-phenol und Acetanhydrid (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 212). — Flüssig. Kp: 222—223°. D^0: 1,0403.

3. ***4-Oxy-1-äthyl-benzol, p-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch Kalischmelze (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 211; FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 251; SEMPOTOWSKI, *B.* 22, 2665). Aus 4-Amino-1-äthyl-benzol durch Diazotieren und Erhitzen der Diazoniumlösung (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 209). Im Gemisch mit isomeren Äthylphenolen neben Äthern beim Kochen von 1 Tl. Äthylalkohol mit 2 Tln. Phenol und 6 Tln. $ZnCl_2$ unter einem Überdruck von 400 mm Quecksilber (ERRERA, *G.* 14, 484; vgl. AUER, *B.* 17, 670; BÉH., CH.; ZINCKE, *A.* 322, 187 Anm.). Aus Phenol und Chlorameisensäureäthylester mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* 32, 2423). — *Darst.* durch Schmelzen von 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit Kali: ZINCKE. — Nadeln oder Spieße. F: 47—48° (F., KI.), 46° (BEI., KU.), 45—46° (BÉH., CH.; SEMP.). Kp: 218,5—219,5° (korr.) (BÉH., CH.). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich (F., KI.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und CS_2 (BEI., KU.). — Gibt mit konz. Salpetersäure CO_2 und Oxalsäure, aber kein Nitroprodukt (F., KI.). Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in Phenol und Äthylen (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). — Die wäßr. Lösung des p-Äthyl-phenols wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt (BÉH., CHO.).

4-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-äther, p-Äthyl-anisol $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-1-äthyl-benzol durch Methylierung (MOSCHNER, *B.* 34, 1262; KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* 36, 3593). Durch Reduktion von p-Vinyl-anisol mit Natrium und Alkohol (K., E.). — Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp: 199—200° (M.); Kp_{762}: 196—197°; Kp_{16}: 83—84°; D_4^{15}: 0,9624; n_D: 1,5094 (K., E.).

4-Äthoxy-1-äthyl-benzol, Äthyl-[4-äthyl-phenyl]-äther, p-Äthyl-phenetol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-1-äthyl-benzol durch Äthylierung (MOSCHNER, *B.* 34, 1262; vgl. ERRERA, *G.* 14, 485). Beim Erhitzen von Phenol mit Alkohol und $ZnCl_2$ unter Druck, neben 4-Oxy-1-äthyl-benzol und anderen Produkten (ERR.). Durch Reduktion von p-Vinyl-phenetol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* 36, 3594). — Kp: 211° (korr.) (M.); Kp_{760}: 208°; Kp_{12}: 92—93°; D_4^{17}: 0,9385 (K., EPP.). — Wird von Kaliumpermanganat zu p-Äthoxy-benzoesäure oxydiert (ERR.). Bildet eine Sulfonsäure, die bei 82—84° und deren Amid bei 118° schmilzt (K., EPP.).

[4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von [4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, *B.* 30, 1708; *A.* 312, 298). — Blättchen von durchdringendem Geruch nach Citronen. F: 49°.

[4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol, Chloracetal und alkoh. Natriumäthylatlösung bei 160° (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 48). — Flüssig. Kp: 288—289° (ST., *B.* 30, 1708; *A.* 312, 298). Riecht schwach aromatisch (ST.). — Gibt mit $ZnCl_2$ in Eisessiglösung 5-Äthyl-cumaron (ST.).

[4-Äthyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus [4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd mit Hydroxylamin (SCH., Dissert.). — Nadeln. F: 104° (ST., *B.* 30, 1709; *A.* 312, 298).

[4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Semicarbazid (SCH., Dissert.). — Nadeln. F: 173° (ST., *A.* 312, 298).

4-Acetoxy-1-äthyl-benzol, Essigsäure-[4-äthyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 223—226° (ERRERA, *G.* 14, 485).

1^1-Chlor-1^2-brom-4-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{10}OClBr = CH_2Br \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man läßt auf $1^1.1^2$-Dibrom-4-methoxy-1-äthyl-benzol Aceton und Wasser einwirken und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Acetylchlorid (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* 95, 2124). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°.

1[1].1[2]-Dibrom-4-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{10}OBr_2$=$CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Vinyl-anisol und Brom in Äther (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2124) oder Chloroform (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 349). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81° (TU., C., H.), 78° bis 79° (TI.).

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_7OBr_3 = C_2H_5\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol und Brom in der Kälte (FITTIG, KIESOW, *A.* **156**, 255, 256). — *Darst.* 1 Tl. p-Äthyl-phenol wird in 5—6 Tln. Chloroform gelöst, 0,1 Tl. Eisenpulver zugesetzt und unter Kühlung die berechnete Menge Brom langsam eintropfen gelassen (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 186). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53,5—55° (F., K.), 54—55° (Z., S., R.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (F., K.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Z., S., R.). Leicht löslich in Soda und verd. Natronlauge (Z., S., R.). — Gibt mit $NaNO_2$ in Eisessig 2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (Z., R., *A.* **341**, 357). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig je nach den Bedingungen ebendiese Verbindung oder 2.3.6-Tribrom-4-äthyl-chinol $\frac{C_2H_5}{HO}>C<\frac{CBr:CBr}{CH:CBr}>CO$ (Syst. No. 741) (Z., *B.* **34**, 256; Z., R.). Gibt auch bei längerem Kochen mit Natronlauge kein Brom ab (Z., S., R.).

Acetat $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_2H_5\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 187). — Krystalle. F: 70°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.1[1]-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_7OBr_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-1-vinyl-benzol durch HBr in Eisessig (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 236). — Öl. — Gibt mit Wasser Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-carbinol.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_6OBr_4 = C_2H_5\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol und Brom in der Kälte (FITTIG, KIESOW, *A.* **156**, 255). — *Darst.* Eine Lösung von 0,7—0,8 Tln. Aluminium in 50 Tln. Brom wird zu 10 Tln. p-Äthyl-phenol langsam und unter Kühlung gefügt (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 109—110° (Z., S., R.), 105—106° (F., K.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Benzin und Eisessig (Z., S., R.); löslich in ca. 5 Tln. kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (F., K.). Leicht löslich in Alkali und Alkalicarbonatlösungen, in letzteren unter Entwicklung von CO_2 (F., K.). — Liefert beim Kochen mit roher Salpetersäure (D: 1,33 bis 1,35) 2.3.5.6-Tetrabrom-4-äthyl-chinol $\frac{C_2H_5}{HO}>C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$ (Syst. No. 741) (Z., *B.* **34**, 255; Z., R., *A.* **341**, 360). Gibt mit $NaNO_2$ in Eisessig 2.5.6-Tribrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (Z., R.). Spaltet weder beim Kochen mit Natronlauge noch beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat Brom ab (Z., S., R.). — Ammoniumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — $Ca(C_8H_5OBr_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.).

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_4 = C_2H_5\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen oder Nadeln. F: 133—134°; leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Benzin, Alkohol und Eisessig (ZINCKE SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 189).

2.3.5.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_6OBr_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol bei 2—3-stdg. Erhitzen mit bromwasserstoffhaltigem Eisessig im Einschmelzrohr auf 100° (Z., S., R., *A.* **322**, 195). — Tafeln oder Blätter (aus Benzin). F: 87° (Z., S., R.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, löslich in Benzin (Z., S., R.). — Wird von Alkali langsam und unter Zersetzung gelöst (Z., S., R.). Gibt mit wäßr. Aceton erwärmt Methyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbinol (Z., S., R.). Liefert mit Dimethylanilin in Benzol das bromwasserstoffsaure Salz des α-[2.3.5-Tribrom-4-oxy-phenyl]-α-[4-dimethylamino-phenyl]-äthans $HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (AUWERS, STRECKER, *A.* **334**, 333).

3.5.1[1].1[2]-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_6OBr_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Wurde einmal durch Bromieren von p-Äthyl-phenol erhalten (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 232). Entsteht aus 3.5.1[2]-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig im Druckrohr auf 100° (Z., L.). Aus α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan durch 1—1½-tägiges Stehen mit Brom, neben 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol (Z., *A.* **363**, 249, 261). — Nadeln. F: 124° (Z.), 123° (Z., L.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, löslich in Benzin (Z., L.).

2.3.5.1[1].1[2]-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_5OBr_5 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol mit der 8-fachen Menge Brom (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 190). Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch mehrstündiges Erwärmen mit der berechneten Menge Brom im Druckrohr auf 100° (Z., S., R.). Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol mit Brom in Eisessig (Z., S., R.). Aus 2.3.5.1[2]-Tetrabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol durch Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig (Z., S., R.). — Nadeln (aus heißem Benzin-Benzol) oder Prismen (aus kalter gesättigter Lösung). F: 129° bezw. 131°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Aceton, schwer in Eisessig und Benzin. Löst sich in Alkali

nur langsam und unter Zersetzung. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Bromwasserstoffsäure 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol. Einw. von Natriumacetat: Z., S., R., *A.* **322**, 182, 219.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_5 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol beim Kochen mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 205). — Nadeln (aus Benzin). F: 143—144°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol; löslich in Benzin. Unlöslich in Alkali.

3.5.1¹.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_5OBr_5 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Wurde einmal durch Bromieren von p-Äthyl-phenol erhalten (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 230). Entsteht aus 3.5.1²-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol in Eisessig mit überschüssigem Brom (Z., L.). — Farblose Nadeln. F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, schwer in Benzin. — Wird durch Zink und Bromwasserstoffsäure zu 3.5.1²-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol reduziert.

2.3.5.6.1¹.1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_4OBr_6 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol beim Erhitzen mit der berechneten Menge Brom im Einschmelzrohre auf 120—130° (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 193). — Kryställchen (aus Benzol-Benzin oder Eisessig). F: 179°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Eisessig, sehr wenig in Benzin. Unlöslich in Alkalilauge.

2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_4OBr_6 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol durch Behandlung mit 3 Tln. Brom in der Kälte und 5—6-stdg. Erhitzen des Reaktionsproduktes mit 5 Tln. Brom im Druckrohr auf 100° (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 192). Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol bei 5—6-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Brom im Einschmelzrohre auf 100° (Z., S., R.). Durch Addition von Brom an 2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol (Z., S., R.). — Farblose Nadeln. F: 131° bis 132°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin. In Alkalien erst bei längerer Behandlung löslich. — Durch Reduktion entsteht 2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol. Einw. von Natriumacetat: Z., S., R, *A.* **322**, 180, 216.

Acetat $C_{10}H_6O_2Br_6 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 208). — Blättchen (aus Benzol-Benzin). F: 116—117°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, schwer in Benzin. Unlöslich in Alkalien.

2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_3OBr_7 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol bei 6—7-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Brom im Einschmelzrohre auf 130—140° (Z., S., R., *A.* **322**, 194). — Krystalle. F: 174°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Eisessig, sehr wenig in Benzin. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Bromwasserstoffsäure 2.3.5.6.1²-Pentabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol. Liefert bei Behandlung der Äther-Benzinlösung mit Natriumacetatlösung 2.3.5.6-Tetrabrom-p-benzochinon-[dibrommethyl-methid]-(1) $CHBr_2 \cdot CH : C<\substack{CBr:CBr \\ CBr:CBr}>CO$ (Syst. No. 640).

Acetat $C_{10}H_5O_2Br_7 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol beim Kochen mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 211). — Krystalle (aus Eisessig). F: 129°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Eisessig, schwer in Benzin. Sehr beständig.

2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol vom Schmelzpunkt 105—106° $C_8H_7O_3NBr_2 = C_2H_5 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol in Eisessig bei mehrstündigem Stehen mit $NaNO_2$ oder bei ganz kurzem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, REINBACH, *A.* **341**, 357). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 105—106°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. — Läßt sich zu einer Aminoverbindung reduzieren, die bei der Oxydation ein o-Chinon liefert. — Natriumsalz. Rot. Schwer löslich.

Acetat $C_{10}H_9O_4NBr_2 = C_2H_5 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (F: 105—106°) durch Acetylierung (Z., R., *A.* **341**, 358). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol vom Schmelzpunkt 160° $C_8H_7O_3NBr_2 = C_2H_5 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan durch Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **363**, 265). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). Sintert bei 145°; F: 160° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol.

Acetat $C_{10}H_9O_4NBr_2 = C_2H_5 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (F: 160°) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., *A.* **363**, 266). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 96—98°.

$1^1.1^2$-Dibrom-3-nitro-4-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_9O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von 3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol mit äther. Bromlösung (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 369). — F: 78—79°. Leicht zersetzlich. — Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-4-methoxy]-benzoesäure oxydiert.

2.5.6-Tribrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = C_2H_5 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol beim Stehen mit $NaNO_2$ in 20 Tln. Eisessig (ZINCKE, REINBACH, *A.* **341**, 358). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 122—123°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol.

Acetat $C_{10}H_8O_4NBr_3 = C_2H_5 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.5.6-Tribrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (Z., R., *A.* **341**, 359). — Gelbliche Täfelchen (aus Benzin). F: 113°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

Bis-[4-äthyl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Diäthyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Äthylbenzol und SO_2Cl_2 (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2944). Aus Äthylbenzol und SO_3 (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 512). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 102° (T., E.); 98° (G.). Leicht löslich in Benzol, Äther und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther (T., E.; G.).

4. Derivat eines ***exo-Oxy-äthylbenzols mit unbekannter Stellung der Gruppen.***

Nitro-oxy-äthyl-benzol $C_8H_9O_3N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Entsteht neben o-Äthyl-phenol, wenn Äthylbenzol nitriert, das Nitrierungsgemisch reduziert und das so erhaltene Basengemisch in salzsaurer Lösung mit KNO_2 behandelt wird (SUIDA, PLOHN, *M.* **1**, 176). — Gelbes Öl. Kp: 212—215°. — $Ba(C_8H_8O_3N)_2 + H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verpufft heftig beim Erhitzen.

5. ***1^1-Oxy-1-äthyl-benzol, Methyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch elektrolytische Oxydation von Äthylbenzol (LAW, PERKIN, *Chem. N.* **92**, 67). Aus 1^1-Brom-1-äthyl-benzol und Silberacetat in Eisessig wird das Acetat $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ dargestellt und dieses durch wäßr.-alkoh. Natronlauge verseift (RADZISZEWSKI, *B.* **7**, 141; vgl. BERTHELOT, *C. r.* **67**, 330; *Bl.* [2] **10**, 343; *J.* **1868**, 377). Aus Jodmethyl-phenyl-carbinol durch Acetylieren, nachfolgende Reduktion mit Zink und Essigsäure und Verseifung (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 347). Durch elektrolytische Reduktion von Acetophenon (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 784, 786). Aus Acetophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung (EMMERLING, ENGLER, *B.* **6**, 1006). Durch Eintragen von Natrium in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von Acetophenon in Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1003). Beim Kochen von Acetophenon mit Natriumäthylatlösung (STOBBE, HEUN, *B.* **34**, 1959). Durch Zufügen von festem Natriumäthylat zu einer abgekühlten Lösung von Acetophenon in Äther in Gegenwart von Malonester (ST., H.), neben [α-Benzoyl-propyl]-malonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ und anderen Produkten (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1258). Bei der Reduktion von Benzoylcarbinol durch Aluminiumamalgam (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 557). Aus Benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid (GRIGNARD, *C.* **1901 II**, 623). Bei der Einw. von Sauerstoff auf eine äther. Phenylmagnesiumbromidlösung, neben Phenol, etwas Äthylalkohol und anderen Produkten (WUYTS, *C. r.* **148**, 930). — Flüssig. $Kp_{745,4}$: 203,6° (korr.) (KLA., A., *B.* **31**, 1003); Kp: 202—204° (R.); Kp_{12}: 94° (korr.) (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1632). D: 1,013 (EM., EN.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (EM., EN.). — Methyl-phenyl-carbinol wird von Chromsäure zu Acetophenon oxydiert (EN., BETHGE, *B.* **7**, 1126). Gibt mit HCl in Gegenwart von $CaCl_2$ 1^1-Chlor-1-äthyl-benzol, mit HBr analog 1^1-Brom-1-äthyl-benzol (EN., BETH.). Liefert bei der Einw. von sirupöser Phosphorsäure Styrol und Metastyrol (KLA., A., *B.* **31**, 1298). Wird Methylphenylcarbinol tropfenweise in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, so bilden sich vorzugsweise 1^1-Chlor-1-äthyl-benzol und freie Essigsäure (R.).

1^1-Äthoxy-1-äthyl-benzol, Äthyl-α-phenäthyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus 1^1-Brom-1-äthyl-benzol durch Erhitzen der alkoh. Lösung mit Ammoniak auf 100° oder mit Kaliumacetat erst auf 100°, dann auf 120—130° (THORPE, *J.* **1869**, 412) oder mit Kaliumcyanid (SCHRAMM, *B.* **26**, 1710). — Kp: 185—187°; $D^{21,9}$: 0,931 (TH.).

Bis-α-phenäthyl-äther $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Ätherat des Pyridinadditionsproduktes des Methylmagnesiumjodids $2C_5H_5N + CH_3 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ bei Einw. von Benzaldehyd neben Methylphenylcarbinol und Styrol (ODDO, *G.* **37 II**, 359). — Flüssig. Kp: 335—340°; Kp_{20}: 240—245°. — Liefert beim Erhitzen am Rückflußkühler, sowie bei der Einw. von 10%iger kalter Kalilauge Nadeln vom Schmelzpunkt 90—92°.

1¹-Acetoxy-1-äthyl-benzol, Essigsäure-α-phenäthyl-ester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *V.* Im Gardeniaöl (PARONE, *C.* **1902** II, 703). — *B.* Aus 1¹-Brom-1-äthyl-benzol mit Silberacetat in Eisessig (RADZISZEWSKI, *B.* **7**, 141) oder in geringer Menge (neben viel Äthyl-α-phenäthyl-äther und anderen Produkten) durch Erhitzen mit Kaliumacetat und absol. Alkohol (THORPE, *J.* **1899**, 412). — Flüssigkeit von jasminartigem (R.), gardeniaartigem (P.) Geruch. Kp: 213—216° (R.). 217—220° (TH.), 215° (teilweise Zers.)' (P.). D^{17}: 1,05 (R.); D^{15}: 1,058 (P.). — Zerfällt bei der Destillation zum Teil in Essigsäure und Styrol (R.). Mit alkoh. Kalilauge erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol, mit wäßr.-alkoh. Natronlauge Methyl-phenyl-carbinol (R.).

1²-Chlor-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α.β-Dichlor-diäthyläther und Phenylmagnesiumbromid in Äther (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4996). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_9: 107—108° (HOU., F.). — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge α-Äthoxy-styrol $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH_2$ (HOERING, *B.* **41**, 1892), das nach HOU. (*B.* **40**, 4996; **41**, 1029) durch das gleiche Reagens hezw. bei darauffolgender Einw. von Phenylhydrazin (*B.* **41**, 3711) zu Acetophenon verseift wird, wogegen dieser Übergang nach HOER. (*B.* **41**, 175, 1891, 4459) nur bei Gegenwart von Säure erfolgt. Über Einw. von NaI vgl. HOU., F., *B.* **40**, 4997, dagegen HOER., *B.* **41**, 4460.

1².1².1²-Trichlor-1¹-oxy-1-äthyl-benzol, Trichlormethyl-phenyl-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* In die Lösung von 50 g Benzaldehyd und 50 g Chloroform in 50 g trocknen Äther trägt man 10 g fein gepulvertes Kali in kleinen Portionen unter Kühlung ein und läßt einen Tag stehen (JOZITSCH, Ж. **29**, 97; *C.* **1897** I, 1013). Aus 200 g Chloral und 1000 g Benzol bei Gegenwart von 40 g $AlCl_3$; Ausbeute 80% (DINESMANN, *C. r.* **141**, 201; vgl. FRITSCH, *A.* **296**, 347). — Krystalle. F: 37° (D.). Kp_{25}: 154—155° (J.); Kp_{15}: 145° (korr.) (D.). $D^{19,5}$: 1,42877; D^0: 1,45049 (J.). — Wird durch Chromsäuregemisch zu ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon oxydiert (D.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung langsamer (D.). Wird von Zinkstaub und Eisessig in der Kälte zu ω.ω-Dichlor-styrol $C_6H_5\cdot CH:CCl_2$ reduziert (D.). Durch Einw. von Zinkstaub in Alkohol auf dem Wasserbad entstehen Styrol und ω-Chlor-styrol (J., FAWORSKI, Ж. **30**, 922; *C.* **1899** I, 607). Liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 180° Mandelsäure (J.). Gibt beim Kochen mit gesättigter Pottaschelösung Chloroform, Benzaldehyd und Mandelsäure (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 297), bei Einw. von 10%-iger wäßr. Kalilauge neben Benzaldehyd und Mandelsäure auch Phenylchloressigsäure (J.).

Acetat $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichlormethyl-phenyl-carbinol durch Erhitzen mit Acetylchlorid (JOZITSCH, Ж. **29**, 101; *C.* **1997** I, 1014). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (SEMJATSCHENSKI, Ж. **30**, 916; *C.* **1899** I, 606; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 708). F: 86—88°; Kp_{765}: 280—282° (J.). — Bei der Einw. von Zinkspänen in Alkohol entsteht ω.ω-Dichlor-styrol (J., FAWORSKI, Ж. **30**, 1002; *C.* **1899** I, 778).

1².1².1²-Tribrom-1¹-oxy-1-äthyl-benzol, Tribrommethyl-phenyl-carbinol, β.β.β-Tribrom-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_7OBr_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CBr_3$. *B.* Durch Einw. von Kali auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Bromoform in Äther (SIEGFRIED, Ж. **30**, 914; *C.* **1999** I, 606). — Nadeln (aus Äther). F: 78—78,5°. Leicht löslich in Äther, löslich in Ligroin und heißem, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. — Bei der Destillation im Vakuum entsteht ω.ω-Dibrom-acetophenon. Gibt mit 10% wäßr. Kalilauge schwierig Phenylbromessigsäure, größtenteils Benzaldehyd, Bromoform und Mandelsäure.

Acetat $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CBr_3$. *B.* Aus Tribrommethyl-phenyl-carbinol mit Acetylchlorid (SIEGFRIED, Ж. **30**, 914; *C.* **1899** I, 606). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (SEMJATSCHENSKI, Ж. **30**, 916; *C.* **1899** I, 606; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 708). F: 140° (SI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol (SI.).

1²-Jod-1¹-oxy-1-äthyl-benzol, Jodmethyl-phenyl-carbinol, β-Jod-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_9OI = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2I$. *B.* Aus Styrol und Jod in Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 528) in wasserhaltigem Äther (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1595; T., *C. r.* **145**, 812; *A. ch.* [8] **10**, 347). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{19}: 148—152° (starke Zers. zu Acetophenon); D^0: 1,667 (T.). — Das Acetylderivat wird mit Zink und Essigsäure zu Essigsäure-α-phenäthyl-ester reduziert (T.). Jodmethyl-phenyl-carbinol liefert bei Behandlung mit $AgNO_3$ in wäßr. Äther Phenylacetaldehyd (B.; T.). Geht unter dem Einfluß von trocknem Ätzkali in Gegenwart von Äther in Phenyl-äthylenoxyd über (F., T.; T.). Liefert bei Einw. von Natriummethylat Methoxymethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (s. u.), bei der Einw. von alkoh. Kali Äthoxymethyl-phenyl-carbinol (T.). Gibt bei der Einw. von Dimethylamin Dimethylaminomethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (T.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$. *B.* Aus Jodmethyl-phenyl-carbinol und Natriummethylat, neben Methoxymethyl-phenyl-carbinol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 812). — Kp_{18}: 195—197°. D^0: 1,098. — Zersetzt sich leicht zu Acetophenon. Fixiert 2 At.-Gew. Brom.

1^2-Jod-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{11}OI = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2I$. *B.* Aus Styrol und Jod in Gegenwart von HgO und Methylalkohol, neben wenig Jodmethyl-phenyl-carbinol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 812). — Kp: 245—250° (geringe Zers.); Kp_{14}: 135—138° (korr.). D^0: 1,596. — Wird durch alkoh. Kalilauge in α-Methoxy-styrol $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$, durch Silbernitrat, Silberacetat und langsam auch durch Silberoxyd in Gegenwart von Alkohol in Phenylacetaldehyd verwandelt.

1^2-Jod-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{13}OI = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2I$. *B.* Aus Styrol und Jod in Gegenwart von HgO und Alkohol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 813). — Kp_{16}: 142° bis 144°. D^0: 1,530. — Geht unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in α-Äthoxy-styrol über.

1^2-Jod-1^1-isoamyloxy-1-äthyl-benzol $C_{13}H_{19}OI = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2I$. *B.* Aus Styrol und Jod in Gegenwart von HgO und Amylalkohol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 813). — Kp_{15}: 170—175°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in α-Isoamyloxy-styrol, durch Silbernitrat in Phenylacetaldehyd verwandelt.

1^2-Nitro-1^1-oxy-1-äthyl-benzol, Nitromethyl-phenyl-carbinol, β-Nitro-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd mit Nitromethan in alkoh. Lösung durch Natriumäthylat und zersetzt das gebildete Produkt mit Essigsäure (M. HOLLEMAN, *R.* **23**, 299). — Hellgelbe, schwach riechende Flüssigkeit. Ziemlich löslich in Wasser (M. Ho.). — Verwandelt sich bei erhöhter Temperatur in ω-Nitro-styrol (M. Ho.). Wird durch Chromsäuregemisch zu ω-Nitro-acetophenon oxydiert (M. Ho.).

$NaC_8H_8O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\text{-}CH:NO\cdot ONa$. *B.* Man fügt 1 Mol.-Gew. Natrium-methylat zu einem gut gekühlten Gemisch von je 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Nitromethan (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 7; vgl. BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 41). Weiß. Sehr unbeständig (TH., HAE.). Wird in Eiswasser oder in Sodalösung durch CO_2 teilweise unter Bildung von Benzaldehyd und ω-Nitro-styrol zersetzt (MEISENHEIMER, HEIM, *B.* **38**, 470).

Methyläther $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man gibt unter Eiskühlung zu ω-Nitro-styrol in Methylalkohol methylalkoh. Natriummethylat und zerlegt das erhaltene Natriumsalz in wäßr. Lösung mit CO_2 (MEI., HEIM, *B.* **38**, 469). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 135—136°. — Bleibt bei 1-stdg. Kochen der äther. Lösung mit konz. Salzsäure unverändert. Die Alkalisalze geben mit verd. Mineralsäuren ω-Nitro-styrol.

Äthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man gibt unter Eiskühlung zu ω-Nitro-styrol in Alkohol alkoh. Natriumäthylat und zerlegt das erhaltene Natriumsalz in Wasser mit CO_2 (MEISENHEIMER, HEIM, *B.* **38**, 470). Das Natriumsalz entsteht ferner neben untersalpetriger Säure bei der Einw. von Natriumäthylatlösung auf Styrol-pseudo-nitrosit $(C_8H_8O_3N_2)_2$ (Bd. V, S. 476) (WIELAND, *B.* **36**, 2566). — Gelbliches, nach Kressen riechendes Öl (W.). Mit Wasserdampf flüchtig (W.). Kp_{12}: 136—137° (M., H.). — Zerfällt, aus dem Natriumsalz mit Säuren freigemacht, großenteils in Benzaldehyd, Alkohol und Nitro-methan, bezw. in Alkohol und ω-Nitro-styrol (W.).

1^2-Brom-1^2-nitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) methyl-alkoholischem Kali auf ω-Brom-ω-nitro-styrol unter Eiskühlung (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 9). — Hellgelbes, charakteristisch riechendes Öl. Erstarrt beim Abkühlen. Kp_{16}: 159°. — $KC_9H_9O_3NBr$. Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

$1^2.1^2$-Dibrom-1^2-nitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_9O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1^2-Brom-1^2-nitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzols (s. o.) in wäßr. Lösung durch Einw. von Bromwasser (TH., HAE., *A.* **325**, 10). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 83°; schwer löslich in Alkohol; unlöslich in kaltem alkoh. Kali (TH., HAE.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kali unter Abspaltung von KBr zersetzt (TH., HAE.). Macht aus Kaliumjodid 2 At.-Gew. Jod frei (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 266 Anm.).

2.1^2-Dinitro-1^1-oxy-1-äthyl-benzol, Nitromethyl-[2-nitro-phenyl]-carbinol, β-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Die Alkalisalze entstehen aus o-Nitro-benzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von konz. methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, *B.* **32**, 1294) oder von methylalkoholischer Natrium-methylatlösung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 41; *Bl.* [3] **29**, 527). — Gelbliches Öl. — Gibt mit $FeSO_4$ und Natronlauge einen blauen Farbstoff (Indigo ?) (TH.). Liefert bei der Vakuum-destillation o.ω-Dinitro-styrol (B., W.). — $NaC_8H_7O_5N_2$. Gelb. Hat einen ausgeprägt süßen Geschmack (B., W., *Bl.* [3] **29**, 527). — $KC_8H_7O_5N_2$. Orangefarbene Blättchen (aus wenig Wasser durch Alkohol + Äther gefällt). Wird im Exsiccator unter Wasserverlust gelb (TH.).

Acetat $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.1^2-Dinitro-1^1-oxy-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (THIELE, *B.* **32**, 1294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

1^2-Brom-4.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_9O_5N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Brom-p.ω-dinitro-styrol durch Einw. von methylalkoholischem Kali und Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes durch verd. Säure (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 15). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 126,5—127°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Ligroin, leichter in Essigester.

1^2-Brom-4.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}O_5N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Brom-p.ω-dinitro-styrol durch siedenden Alkohol (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 19). — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 95—96°. In Äther und heißem Alkohol leicht löslich. Löst sich in Natronlauge mit gelblicher Farbe und wird durch Salzsäure teilweise unzersetzt ausgefällt. — Wird durch siedendes Wasser unter Bildung von p-Nitro-benzaldehyd gespalten. Die alkal. Lösung gibt mit Brom $1^2.1^2$-Dibrom-4.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol. Die mit absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung versetzte Lösung gibt mit alkoh. Eisenchlorid intensive Rotfärbung.

$1^2.1^2$-Dibrom-2.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Man kocht ω-Brom-o.ω-dinitro-styrol mit Alkohol und versetzt die Lösung des Reaktionsproduktes in Natronlauge mit Brom (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 21). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70,5°.

$1^2.1^2$-Dibrom-3.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_8O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von m.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester mit Methylalkohol, Lösen des öligen Reaktionsproduktes $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in verd. Natronlauge und Zusatz von Bromwasser (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 237). Aus m.ω-Dinitro-styrol in verd. Methylalkohol mit Natronlauge und Bromwasser (F., L.). — Blättchen. F: 145—146°.

$1^2.1^2$-Dibrom-3.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von m.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester mit Alkohol, Lösen des Reaktionsproduktes in verd. Natronlauge und Zusatz von Bromwasser (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 237). Aus m.ω-Dinitro-styrol in verd. Alkohol mit Natronlauge und Bromwasser (F., L.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98—99°.

$1^2.1^2$-Dibrom-4.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_8O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1^2-Brom-4.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzols in wäßr. Lösung durch Einw. von Bromwasser (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 16). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 160—160,5°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Alkalilauge.

$1^2.1^2$-Dibrom-4.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 1^2-Brom-4.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol mit Brom in alkal. Lösung (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 20). Aus p.ω-Dinitro-styrol in heißem Alkohol durch Natronlauge und Brom (F.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 145,5°.

1^1-Sulfhydryl-1-äthyl-benzol, α-Phenäthyl-mercaptan, α-Phenyl-äthylmercaptan $C_8H_{10}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Bis-α-phenäthyl-disulfid mit Zinkstaub und Essigsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 910). — Kp: 119—120°.

Phenyl-α-phenäthyl-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1^1-Brom-1-äthyl-benzol und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol beim Kochen (POSNER, *B.* **36**, 652). — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Thiocyansäure-α-phenäthyl-ester, α-Phenäthyl-rhodanid $C_9H_9NS = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1^1-Brom-1-äthyl-benzol und Kaliumrhodanid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 202). — Öl. Kp_{36}: 157—159°.

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-α-phenäthyl-ester $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenäthyl-rhodanid und Thioessigsäure (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 753). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°. Unzersetzt in Alkali löslich.

Bis-α-phenäthyl-disulfid $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 100 g Acetophenon mit 15 Tln. gesättigter, wäßr.-alkoh. Schwefelammoniumlösung (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 909). — Prismen (aus Alkohol). F: 57—58°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen in Styrol, Schwefel und H_2S, daneben entstehen Äthylbenzol und 2.4- und 2.5-Diphenylthiophen. Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure 1^1-Sulfhydryl-1-äthylbenzol.

6. ***1^2-Oxy-1-äthyl-benzol, Benzylcarbinol, β-Phenyl-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* Findet sich sehr reichlich in den durch Extraktion oder Mazeration

sowohl welker wie frischer Rosenblüten gewonnenen Rosenölen; in dem durch Wasserdampf gewonnenen Öl findet sich β-Phenyl-äthylalkohol nur in geringer Menge, weil er größtenteils im Destillationswasser gelöst bleibt (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1723, 3063; WALBAUM, *B.* **33**, 1904, 2299; W., STEPHAN, *B.* **33**, 2305). 1000 kg frische Blüten der deutschen Ölrose enthalten 250—450 g β-Phenyl-äthylalkohol (v. S., Ro., *B.* **34**, 2807). β-Phenyl-äthylalkohol findet sich auch im Orangeblütenöl (Neroliöl) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** II, 1208) und im Orangenblütenwasseröl (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 509). Im äther. Öl der Nadeln der algerischen Aleppokiefer (GRIMAL, *C. r.* **144**, 434). — *B.* Aus Phenyläthylenoxyd mit Natrium in wäßr.-äther. Lösung (TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* **146**, 698). Aus Phenylacetaldehyd mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung unter zeitweiser Neutralisation mit H_2SO_4 (RADZISZEWSKI, *B.* **9**, 373). Durch Reduktion von Phenylacetaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure und Verseifung des entstandenen [β-Phenyl-äthyl]-acetats durch alkoh. Kali (v. So., Ro., *B.* **33**, 1723). Durch Erhitzen von Phenylessigsäureäthylester mit Natrium und absol. Alkohol in guter Ausbeute (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 61; *Bl.* [3] **31**, 674; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Aus Phenylacetamid mit Natrium und absol. Alkohol (Ausbeute: 25—30%) (Bo., BL., *C. r.* **139**, 150). Durch Einwirkung von Sauerstoff auf β-Phenyl-äthylmagnesiumbromid (Ausbeute: 60%) (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049). Aus Äthylenchlorhydrin und 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid, neben einer Spur von Diphenyl (Ausbeute: 95%) (GRIG., *C. r.* **141**, 44; *A. ch.* [8] **10**, 27; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). Aus Phenylalanin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ durch Einw. von lebender Hefe bei der alkoholischen Gärung (EHRLICH, *B.* **40**, 1047).

Eigentümlich aromatisch riechendes Öl. Kp_{750}: 219—221° (korr.) (GRIG., *C. r.* **141**, 44; *A. ch.* [8] **10**, 28; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751); Kp_{743}: 221—222° (W., *B.* **33**, 2300); Kp: 219° (korr.) (v. So., Ro., *B.* **33**, 1723), 214—216° (Bo., BL., D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701), 212° (RA., *B.* **9**, 373); Kp_{14}: 104—105° (GRIG.); Kp_{12}: 98—100° (Bo., BL.). D^0: 1,0344; D_4^{17}: 1,0234 (GRIG.); D^{15}: 1,0235 (v. So., Ro.), 1,021 (W.), 1,0187 (GRIMAL, *C. r.* **144**, 434); D^{21}: 1,0337 (RA.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (v. So., Ro.) und in verd. Alkohol (W., ST., *B.* **33**, 2306). n_D: 1,53574 (GRIG.); n_D^{18}: 1,52673 (GRIM.). — Zerfällt beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei 300° glatt in Wasserstoff und Phenylacetaldehyd (MAILHE, *Ch. Z.* **32**, 230). Bei der Oxydation mit Dichromat und verd. Schwefelsäure können entstehen: Phenylacetaldehyd, Phenylessigsäure (RA.; W.; GRIG.; GRIM.), Phenylessigsäure-β-phenäthyl-ester, Essigsäure, Benzoesäure, Benzaldehyd (v. So., Ro.). β-Phenyl-äthylalkohol liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure (W.; GRIM.). Gibt mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung, als welche er sich aus Gemischen mit Estern usw. isolieren läßt (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **99**, 489). Verwendung zur Darstellung von künstlichem Rosenöl: SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* **1901** II, 1375.

1²-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-β-phenäthyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Bromdimethyläther und Benzylmagnesiumchlorid (HAMONET, *C. r.* **138**, 814). — Flüssig. Kp: 189—190°.

1²-Phenoxy-1-äthyl-benzol, Phenyl-β-phenäthyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Phenylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 166°. — Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 120° 1²-Brom-1-äthyl-benzol.

1²-Formyloxy-1-äthyl-benzol, Ameisensäure-β-phenäthyl-ester $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von β-Phenyl-äthylalkohol mit Ameisensäure (D: 1,20) (WALBAUM, *B.* **33**, 2301). — Kp_9: 94°. D^{15}: 1,054.

1²-Acetoxy-1-äthyl-benzol, Essigsäure-β-phenäthyl-ester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenyl-äthylalkohol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (RADZISZEWSKI, *B.* **9**, 373). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 232° (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1722), 224° (RA.). D: 1,0286 (RA.); D^{15}: 1,038 (v. S., Ro.); $D^{22,4}$: 1,0507 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). n_D: 1,5108 (G.).

1¹.1²-Dibrom-1²-phenoxy-1-äthyl-benzol, β-Phenoxy-styrol-dibromid $C_{14}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot O\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 640.

1¹-Jod-1²-oxy-1-äthyl-benzol, β-Jod-β-phenyl-äthylalkohol $C_8H_9OI = C_6H_5\cdot CHI\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-äthylenoxyd und HI (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 348). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 79°.

Phenyl-β-phenäthyl-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und Styrol mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **38**, 651). — Blättchen (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in CCl_4, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser.

7. ***3-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.3-Dimethyl-phenol, vic.-o-Xylenol*** $C_8H_{10}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „vic.-o-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus 3-Amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösung (TÖHL, *B.* 18, 2562; NOELTING, FOREL, *B.* 18, 2673). Durch Destillation des Calciumsalzes der 6-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-carbonsäure-(4) (PERKIN *Soc.* 75, 192). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 75°; Kp: 218° (korr.) (T.). — Liefert mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol 4-Oxy-2.3-dimethyl-1-piperidinomethyl-benzol $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$ (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* 344, 286). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blau (T.), schwach violett (N., F.) gefärbt. — Die Natriumverbindung ist in kalter konz. Natronlauge sehr wenig löslich (T.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 (3¹) an 3, CH_3 (2¹) an 2, OH an 1; Ringpositionen 1–6)

3-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des vic.-o-Xylenols mit methylschwefelsaurem Kalium und Natronlauge (MOSCHNER, *B.* 33, 742). — Krystallmasse. F: 29°. Kp: 199° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol. — Gibt mit schmelzendem Kali 3-Oxy-phthalsäure.

3-Äthoxy-1.2-dimethyl-benzol, Äthyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 10°; Kp: 212,5° (korr.) (MOSCHNER, *B.* 33, 743).

[2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Aus [2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (BOES, Dissertation [Rostock 1899], S. 61). — Nadeln. F: 75° (B.; STOERMER, B., *A.* 312, 297).

[2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus vic.-o-Xylenol durch Erhitzen mit Chloracetal und alkoh. Natriumäthylat auf 180° (BOES, Dissertation [Rostock 1899], S. 60). — Flüssig. Kp_{15}: 165° (B.; STOERMER, B., *A.* 312, 297).

[2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus [2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Hydroxylaminlösung (BOES, Dissertation [Rostock 1899], S. 62). — Nadeln (aus Wasser). F: 75° (B.; STOERMER, B., *A.* 312, 297).

[2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (BOES, Dissertation [Rostock 1899], S. 64). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184° (B.; STOERMER, B., *A.* 312, 297).

4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 4.5.6-Tribrom-vic.-o-xylenol $C_8H_7OBr_3$ = $(CH_3)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von vic.-o-Xylenol (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

6-Nitroso-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_9O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO)\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.3-Dimethyl-p-chinonmonoxim $(CH_3)_2C_6H_2(:N\cdot OH)(:O)$; Syst. No. 671a.

4.6-Dinitro-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 4.6-Dinitro-vic.-o-xylenol $C_8H_8O_5N_2$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus vic.-o-Xylidin durch Diazotieren und Eingießen der Diazoniumnitratlösung in Salpetersäure (NOELTING, PICK, *B.* 21, 3159). In geringer Menge beim Nitrieren von vic.-o-Xylenol (N., P.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

8. ***4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.4-Dimethyl-phenol, asymm. o-Xylenol*** $C_8H_{10}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „asymm. o-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel —. *B.* Bei der Destillation der Steinkohle, daher im Steinkohlenteeröl enthalten (SCHULZE, *B.* 20, 410). Aus dem Natriumsalz der 1.2-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch Kalischmelze (JACOBSEN, *B.* 11, 28). Aus 4-Amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoniumsulfatlösung mit Dampf (J., *B.* 17, 161). Aus 1.2-Dimethyl-5-oxy-benzol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1073) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—225° (J., *B.* 12, 435). — Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich aus einer warmen Lösung in 8—10%igem Alkohol zuerst ölig ab, später in Krystallen (anscheinend rhombischen Oktaedern) (J., *B.* 11, 28). F: 62,5° (J., *B.* 17, 161); Kp_{757}: 225° (korr.) (J., *B.* 11, 28). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1035,4 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 316). — Gibt beim Schmelzen mit Kali eine Oxyphthalsäure (J., *B.* 12, 437). Liefert bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° o-Xylol, 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(4) und 1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(4) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 142, 553; *A. ch.* [8] 10, 568). Gibt mit HNO_3 in Eisessig 5-Nitro- und 3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (DIEPOLDER, *B.* 42, 2916). Gibt man zu einer konz. Lösung von asymm. o-Xylenol in Eisessig 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, unter Kühlung, so erhält man 3.5-Dibrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol

(Formel: Benzolring mit CH_3 (3¹) an 3, CH_3 (4¹) an 4, OH an 1; Ringpositionen 1–6)

(AUWERS, *A.* **344**, 172). Läßt man zu dem mit Eisessig befeuchteten asymm. o-Xylenol etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Brom ohne Kühlung hinzufließen, so entsteht 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., RAPP, *A.* **302**, 160; vgl. J., *B.* **11**, 28), während sich mit überschüssigem Brom unter gleichen Bedingungen 3.5.6.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol bildet (A., VAN DE ROVAART, *A.* **302**, 100). Beim Erhitzen von asymm. o-Xylenol mit Brom im Druckrohr entstehen je nach der Höhe der eingehaltenen Temperatur 3.5.6.1[1].2[1]-Pentabrom- oder 3.5.6.1[1].1[1].2[1].2[1]-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., BURROWS, *B.* **32**, 3041). Durch Einw. von feuchtem Brom bei Zimmertemperatur auf asymm. o-Xylenol entsteht 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (A., BURROWS, *B.* **32**, 3042). Bei der Einw. von Chloroform auf die alkal. Lösung bilden sich 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd und 1[1].1[1]-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (A., *B.* **32**, 3598; A., WINTERNITZ, *B.* **35**, 465; A., KEIL, *B.* **35**, 4209, 4216). Asymm. o-Xylenol gibt mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol 5-Oxy-1.2-dimethyl-4-piperidinomethyl-benzol $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$ (HILDEBRANDT, *H.* **43**, 271; A., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 285). Kuppelt mit Benzoldiazoniumsulfat in verd. Natronlauge bei 0—3° vorzugsweise unter Bildung von 5-Benzolazo-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, zum kleinen Teil unter Bildung von 3-Benzolazo-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (DI.). — NaC_8H_9O. Nadeln. Sehr schwer löslich in konz. Natronlauge (JACOBSEN, *B.* **11**, 28).

4-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des asymm. o-Xylenols mit methylschwefelsaurem Kalium und Natronlauge (MOSCHNER, *B.* **33**, 743). — Flüssig. Kp: 204—205° (korr.).

4-Äthoxy-1.2-dimethyl-benzol, Äthyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 218° (korr.) (MOSCHNER, *B.* **33**, 743).

[3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des [3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetals (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, SCHRÖDER, *B.* **30**, 1707). — F: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht intensiv.

[3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol beim Erhitzen mit Chloracetal und alkoh. Natriumäthylat (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 30; STOERMER, SCH., *B.* **30**, 1707). — Öl. Kp_{20}: 168°; D^{16}: 0,992 (ST., SCH., *B.* **30**, 1707). — Wird von $ZnCl_2$ in Eisessig in 5.6-Dimethyl-cumaron verwandelt (ST., SCH., *B.* **30**, 1709; *A.* **312**, 294).

[3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln. F: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser (ST., SCH., *B.* **30**, 1707).

[3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen. F: 187°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ST., SCH., *B.* **30**, 1708).

[3.4-Dimethyl-phenoxy]-aceton $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloraceton in Benzol (STOERMER, *A.* **312**, 288, 300). — Flüssig. Kp: 272—273°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 3.5.6-Trimethyl-cumaron. — Oxim. F: 70°. — Semicarbazon. F: 164,5°.

Oxalsäure-äthylester-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit Äthoxalylchlorid und Benzol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3445). — Flüssig. Kp_{10}: 164,5°.

Oxalsäure-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure und $POCl_3$ (B., v. H., *B.* **35**, 3444). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton, CS_2, heißem Eisessig, gut löslich in heißem Äther, Alkohol, Ligroin.

Bernsteinsäure-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol, Bernsteinsäure und $POCl_3$ beim Erhitzen (B., v. H., *B.* **35**, 4080). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in allen organischen Solvenzien, etwas weniger in Ligroin.

α-[3.4-Dimethyl-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 160°; er wird mit Kalilauge verseift (BISCHOFF, *B.* **33**, 1261, 1262). — Stäbchen und Plättchen (aus Äther-Ligroin). F: 85—88°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{773}: 268—273° (B., *B.* **33**, 1262).

α-[3.4-Dimethyl-phenoxy]-buttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols

mit α-Brom-buttersäure-äthylester und Ligroin; man verseift mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1262). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 73—75°. Leicht löslich, außer in Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{773}: 275—280° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1262).

α-[3.4-Dimethyl-phenoxy]-isobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Ligroin; man verseift ihn mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1263). — Blättrige Krystalle (aus Ligroin). F: 86—90,5°.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{774}: 263—268° (B., *B.* **33**, 1263).

α-[3.4-Dimethyl-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit α-Brom-isovaleriansäure-äthylester und Ligroin; man verseift mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1263, 1264). — Prismen (aus Ligroin). F: 49,5—52°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{744}: 275—283° (B., *B.* **33**, 1263).

Phosphorsäure-tris-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{24}H_{27}O_4P = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O]_3PO$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol beim Erhitzen mit $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* **16**, 1703). — Gelbliches Öl. Destilliert nur im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Kieselsäure-tetrakis-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{32}H_{36}O_4Si = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O]_4Si$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol und $SiCl_4$ beim Erhitzen (HERTKORN, *B.* **16**, 1691). — Prismen. Kp_{130}: 350—360°.

3.5-Dibrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.6-Dibrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (AUWERS, *A.* **344**, 172). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°. Kp: gegen 300°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol unter Zusatz von etwas Eisessig mit der berechneten Menge Brom (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 160). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (A., R.), 169° (JACOBSEN, *B.* 11, 28).

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = \frac{CH_3}{O_2N}{>}C{<}\frac{C(CH_3):CBr}{CBr\ :\ CBr}{>}CO$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Aus 3.5.5-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch Einw. von starker Salpetersäure in der Kälte (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 161). — Kryställchen (aus Ligroin). F: 97—99°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen in Ligroin. Unlöslich in Alkalilauge.

3.5.6-Tribrom-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, Essigsäure-[2.5.6-tribrom-3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.5.5-Tribrom-asymm.-o-xylenol mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3017). Durch Reduktion des 3.5.6.1¹.2¹.-Pentabrom-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Zinkstaub und Eisessig (A., v. E.). — Prismen (aus Eisessig). F: 111—112°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.6.4¹-Tribrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_2Br)(CH_3)C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus 5 g 2.6-Dibrom-asymm.-o-xylenol und 3 g Brom bei 120—130° (AUWERS, *A.* **344**, 173). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90—97°.

3.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6.4¹-Tetrabrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **34**, 4256. — *B.* Aus asymm. o-Xylenol und Brom unter Zusatz von Eisessig (AUWERS, VAN DE ROVAART, *A.* **302**, 100). Aus 3.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol oder seinen Acetylderivaten durch Sättigen der 100—110° heißen Eisessiglösung mit HBr (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3032). — *Darst.* Aus 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol beim Erhitzen mit der halben Gewichtsmenge Brom auf 100° im Druckrohr (A., *A.* **344**, 174). — Nadeln. F: 173° (A., v. E.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin; unlöslich in Alkali (A., VAN DE R.). — Wird durch wäßr. Alkali allmählich verändert und durch Alkohole rasch in alkalilösliche Verbindungen übergeführt (A., VAN DE R.). Bildet bei Einw. wäßr. Acetons 3.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol zurück (A., v. E.). Kondensiert sich mit Piperidin zu 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-1-piperidinomethyl-benzol (A., VAN DE R.; A., *A.* **344**, 175).

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6.$1^1$-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch ca. 1-stdg. Kochen mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (AUWERS, VAN DE ROVAART, *A.* **302**, 105). Durch Einleiten von HBr in die 50° warme Eisessiglösung des 3.5.6-Tribrom-4.1^1-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzols (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3032). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 138—140° (A., VAN DE R.). Mäßig löslich in kaltem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin (A., VAN DE R.). Beständig gegen heiße wäßr. Alkalilauge (A., VAN DE R.).

3.5.6.2^1-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6.3^1-Tetrabrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-4.2^1-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol durch Einleiten von HBr in die heiße essigsaure Lösung (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3478). Man behandelt 3.5.6-Tribrom-4.1^1-dioxy-2^1-methoxy-1.2-dimethyl-benzol in essigsaurer Lösung mit HCl, reduziert die erhaltene Verbindung $(CH_2Cl)^1\cdot(CH_3\cdot O\cdot CH_2)^2C_6Br_3^{3.5.6}(OH)^4$ mit Zink und Salzsäure zu $(CH_3)^1(CH_3\cdot O\cdot CH_2)^2C_6Br_3^{3.5.6}(OH)^4$ und behandelt diese in Eisessig mit HBr (A., B.). — Prismen (aus Ligroin). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin. — Löst sich in verd. Natronlauge, zersetzt sich aber alsbald damit. Wird durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig zum 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol reduziert. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 110—120° 3.5.6.1^1.2^1-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol. Liefert mit feuchtem Brom 2.4.5.6.1^1-Pentabrom-3-oxy-1-methyl-benzol. Ist in der Kälte gegen wäßr. Acetonlösung und gegen Alkohole beständig.

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6.$2^1$-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3478). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 110—111°. Schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Ligroin, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.6.1^1.2^1-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6.3^1.4^1-Pentabrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* 5 g 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol werden mit 25 g Brom innerhalb 3—4 Stdn. auf 130° erwärmt und dann noch 7 Stdn. bei dieser Temperatur erhalten (AUWERS, *B.* **32**, 2996; A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3016). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149—150°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und Benzol; unlöslich in wäßr. Alkalien. — Wäßr. Aceton erzeugt zunächst 3.5.6.2^1-Tetrabrom-4.1^1-dioxy-1.2-dimethyl-benzol, bei andauerndem Kochen 3.5.6-Tribrom-4.1^1.2^1-trioxy-1.2-dimethyl-benzol. Analog wirken Alkohole. Bei Einw. von Anilin entsteht die Verbindung $(C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2)_2C_6Br_3\cdot OH$.

Äthyläther $C_{10}H_9OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt den öligen Triäthyläther, welcher durch 1—2-stdg. Erwärmen des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1^1.2^1-diäthoxy-1.2-dimethyl-benzols mit NaOH und Äthyljodid in Alkohol entsteht, in Eisessig bei 100° bis 110° mit HBr (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3022). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 108—114°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Ligroin, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 3.5.6.1^1.2^1-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **32**, 2998; A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3017). — Nadeln (aus Eisessig). F: 127—128°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Ligroin, leicht in anderen heißen Lösungsmitteln. Wird von Zinkstaub und Eisessig in 3.5.6-Tribrom-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol übergeführt.

3.5.6.1^1.1^1.2^1.2^1-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6.3^1.3^1.4^1.4^1-Heptabrom-asymm.-o-xylenol $C_8H_3OBr_7 = (CHBr_2)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol mit 25 g Brom auf 190° (AUWERS, VAN DE ROVAART, *B.* **32**, 3001; A., BURROWS, *B.* **32**, 3034). — Nadeln (aus Eisessig). F: 199°; schwer löslich in Eisessig und Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (A., B.). — Wird von wäßr. Alkalien nicht gelöst, sondern allmählich verändert (A., B.). Durch Einw. von wäßr. Aceton entsteht 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd (A., B.). Mit Methylalkohol entsteht das Dimethylacetal dieses Aldehyds (A., B.).

Acetat $C_{10}H_5O_2Br_7 = (CHBr_2)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6.$1^1$.$1^1$.$2^1$.$2^1$-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3035). — Nadeln (aus Xylol). F: 193° (unscharf). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Eisessig, Alkohol und Ligroin.

3.5.6-Tribrom-1^1.2^1-dijod-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6-Tribrom-3^1.4^1-dijod-asymm.-o-xylenol $C_8H_5OBr_3I_2 = (CH_2I)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.6.$2^1$-Tetrabrom-4.$1^1$-dioxy-1.2-dimethyl-benzol beim Einleiten von HI in die auf 90—100° erwärmte essigsaure Lösung (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3028). Auf gleiche Weise aus 3.5.6.1^1.2^1-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol oder 3.5.6.2^1-Tetrabrom-4-oxy-1^1-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol

(A., v. E.). — Krystalle. F: 165—166°. Gibt beim Umkrystallisieren aus Eisessig leicht etwas Jod ab.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_3I_2 = (CH_2I)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-1[1].2[1]-dijod-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3029). — Kryställchen (aus Ligroin). F: 142°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 6-Nitro-asymm.-o-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol mit HNO_3 in Eisessig, neben 3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2917). — Gelbe, stark doppeltbrechende Rhomben (aus 2 Tln. siedendem Alkohol). Riecht ähnlich wie o-Nitro-phenol. F: 87°. Ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer in Petroläther. 10 g Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,25 g. — Gibt, mit 22%igem Ammoniak in Gegenwart von NH_4Cl auf 140—150° erhitzt, 5-Nitro-4-amino-1.2-dimethyl-benzol. — Natriumsalz. Rote Nadeln. — $KC_8H_8O_3N$. Hellrote Prismen (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen.

3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.6-Dinitro-asymm.-o-xylenol $C_8H_8O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol mit HNO_3 in Eisessig, neben 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2917). Man löst 1 g 4-Amino-1.2-dimethyl-benzol in heißer verd. Salpetersäure (2,2 g Salpetersäure, D: 1,33, + 10 g Wasser), behandelt dann im Kältegemisch mit 0,62 g $NaNO_2$ und gießt in 5 ccm erwärmte Salpetersäure (D: 1,33) (NOELTING, PICK, *B.* **21**, 3158). Aus o-Xylol durch Salpeterschwefelsäure, neben nitriertem o-Xylol (N., P.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (N., P.).

Phenyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-sulfid, 3.4-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-1.2-dimethyl-benzol durch Erhitzen mit dem Bleisalz des Thiophenols (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2324). — Flüssig. Kp_{11}: 181,5° (korr.). D_4^0: 1,0962; D_4^{15}: 1,0847; D_4^{30}: 1,0734.

p-Tolyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-sulfid, 3.4.4'-Trimethyl-diphenylsulfid $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1.2-dimethyl-benzol beim Erhitzen mit dem Bleisalz des Thio-p-kresols (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2325). — Warzen (aus heißem Alkohol). F: 28,6°. Kp_{11}: 193,7° (korr.).

9. ***1[1]-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, o-Tolyl-carbinol, o-Tolubenzylalkohol*** $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1[1]-Brom-1.2-dimethyl-benzol mit alkalihaltigem Wasser (40—50 Tln.) (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 115). Aus o-Toluylaldehyd bei Behandlung mit Natriumamalgam (RAYMAN, *Bl.* [2] **27**, 498). Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Toluylaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* **91**, 757). Bei der elektrolytischen Reduktion der o-Toluylsäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2938). Aus o-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam in saurer, verdünnt-alkoh. Lösung (HUTCHINSON, *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 174). Aus o-Tolubenzylamin durch Behandlung des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit KNO_2 und gelindes Erwärmen (KRÖBER, *B.* **23**, 1028). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Polyoxymethylen (TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 574). — Nadeln. F: 36° (M.), 35° (T., D.), 34° (H.), 31° (K.). Kp_{750}: 223° (korr.) (H.); Kp: 219° (T., D.); Kp_{30}: 135° (L.); Kp_{14-15}: 119—120° (T., D.). D: ca. 1,08 (im festen Zustande); D^{40}: 1,023 (C.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Chloroform (K.); löslich in 100 Tln. kaltem Wasser und in 66 Tln. siedendem Wasser (C.). — Gibt bei der Oxydation mit der theoretischen Menge Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure o-Toluylaldehyd (K.). Bildet einen Carbanilsäureester vom Schmelzpunkt 79° (T., D.).

1[1]-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-o-tolubenzyl-äther $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlordimethyläther (BAYER & Co., D. R. P. 154658; *C.* **1904** II, 1355). — Öl. Riecht stark und angenehm. Kp: 187—188°.

1[1]-Äthoxy-1.2-dimethyl-benzol, Äthyl-o-tolubenzyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1[1]-Brom-1.2-dimethyl-benzol und siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1351). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlormethyl-äthyl-äther (BAYER & Co., D. R. P. 154658; *C.* **1904** II, 1355). — Nach Blumen riechendes Öl. Kp: 208—210° (v. BR.), 202—203° (BAY. & Co.).

1[1]-Isoamyloxy-1.2-dimethyl-benzol, Isoamyl-o-tolubenzyl-äther $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlormethyl-isoamyl-äther (BAYER & Co., D. R. P. 154658; *C.* **1904** II, 1355). — Öl. Riecht stark aromatisch. Kp_{15}: 124°.

1[1]-Acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, Essigsäure-o-tolubenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 574. — *B.* Aus o-Tolubenzylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 150° (GRIGNARD, *Bl.* [3] **29**, 954). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{753}: 228—230° (G.).

Thiocyansäure-o-tolubenzylester, o-Tolubenzylrhodanid $C_9H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1[1]-Brom-1.2-dimethyl-benzol und Rhodankalium in siedendem verd. Alkohol (STRZELECKA, *C.* **1909** II, 1551). — Glasartige Verbindung (aus Alkohol). F: 18—18,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

10. ***2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.6-Dimethyl-phenol, vic.-m-Xylenol*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „vic.-m-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 200° (JACOBSEN, *B.* **12**, 607; **21**, 2829). — *Darst.* Man läßt die aus 5 g 2-Amino-1.3-dimethyl-benzol + 5,2 g konz. Schwefelsäure + 20 ccm Wasser mittels 2,9 g Natriumnitrit + 30 ccm Wasser hergestellte Diazoniumlösung in eine kochende Mischung von 200 ccm doppelt normaler Schwefelsäure und 300 ccm Wasser unter Rückflußkühlung eintropfen und erhitzt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (BAMBERGER, *B.* **36**, 2036). — Blättchen oder flache Nadeln. F: 47—48° (J.), 49° (NOELTING, *B.* **21**, 2829; GATTERMANN, *A.* **357**, 327). Kp: 203° (G.). — Gibt bei Oxydation 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') $O:(CH_3)_2C_6H_2:C_6H_2(CH_3)_2:O$ (AUWERS, v. MARKOVITS, *B.* **36**, 226). Liefert mit Formaldehyd und Natronlauge 4.1[1]-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol und 4.4[1]-Dioxy-3.5.3[1].5[1]-tetramethyl-diphenylmethan (B.; A., *B.* **40**, 2528). Mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol entsteht 4-Oxy-3.5-dimethyl-1-piperidinomethyl-benzol $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ (A., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 286).

(Formel: Benzolring mit Positionen 1–6; CH_3 (2[1]) an 2, $-OH$ an 1, CH_3 (6[1]) an 6.)

2-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von vic.-m-Xylenol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2339). — Farbloses Öl. Kp: 182° (A., M.), 182—183° (GATTERMANN, *A.* **357**, 363).

2-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol, Äthyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. Kp: 194,5° (GATTERMANN, *A.* **357**, 363).

Phosphorsäure-[2-methyl-6-trichlormethyl-phenyl]-ester-dichlorid $C_8H_6O_2Cl_5P = (CCl_3)(CH_3)C_6H_3 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und 2 Mol.-Gew. PCl_5 in siedendem CCl_4 (ANSCHÜTZ, SCHRÖDER, *A.* **346**, 348). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80°. Kp_{12}: *199,4—199,8°*. Sehr zersetzlich.

4-Brom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3-Brom-vic.-m-xylenol $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Man reduziert das 4-Brom-2-nitro-1.3-dimethyl-benzol mit Zinkstaub in siedender 75%iger Essigsäure, diazotiert die erhaltene Aminoverbindung und läßt die Diazoniumlösung 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2338). — Farblose Nädelchen (aus Ligroin). F: 60—61,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5-Brom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Brom-vic.-m-xylenol $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Aus vic.-m-Xylenol in kaltem Eisessig mit der berechneten Menge Brom (A., M., *B.* **41**, 2336). — Nadeln (aus verd. Eisessig oder Petroläther). F: 79,5°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

4.5-Dibrom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.4-Dibrom-vic.-m-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus vic.-m-Xylenol in Eisessig oder Chloroform mit Brom bei Gegenwart von etwas Jod oder Eisen (A., M., *B.* **41**, 2336). Aus 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan und Brom in siedendem Eisessig (A., RIETZ, *A.* **356**, 170). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 86—87° (A., M.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (A., M.).

4.6-Dibrom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dibrom-vic.-m-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Diazotierung und Zersetzung des Diazoniumsulfats mit Wasser oder verd. Schwefelsäure (AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3314). — Nadeln (aus Ligroin). F: 132—133°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein aus verd. Alkohol oder Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 79—80° krystallisierendes Acetat.

4.5.6-Tribrom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.4.5-Tribrom-vic.-m-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von vic.-m-Xylenol in überschüssiges Brom unter 10° (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2336). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 200° bis 201°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform.

4-Nitro-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3-Nitro-vic.-m-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Lösung (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2338). — Fast farblose Blättchen und Prismen (aus Benzol); Nädelchen (aus Ligroin). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

5-Nitro-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitro-vic.-m-xylenol $C_8H_9O_3N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 2 g vic.-m-Xylenol in 20 ccm Eisessig mit 1,03 g 80%iger Salpetersäure und 10 ccm Eisessig unter Eiskühlung (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2335). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 169—170°. Schwer löslich in Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

11. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenol, asymm.m-Xylenol*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „asymm. m-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Bei der trocknen Destillation von Buchen- und Eichenholz, findet sich daher im Holzteerkreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 702). Bei der trocknen Destillation der Steinkohle, daher im Steinkohlenteer (GOLDSCHMIEDT, *M.* **28**, 1091). Aus dem Kaliumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch Kalischmelze (JACOBSEN, *B.* **11**, 24). Aus 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol durch Einw. von KNO_2 auf die schwefelsaure Lösung und Erbitzen der Diazoniumlösung (HARMSEN, *B.* **13**, 1558). Beim Erhitzen von 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure mit konz. Salzsäure auf 200—205° (JACOBSEN, *B.* **11**, 2052; *A.* **195**, 279) oder bei schnellem Erhitzen mit KOH auf hohe Temperatur (J., *A.* **206**, 199; vgl. FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* **150**, 330). Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-chinol (Syst. No. 741) mit Natriumdisulfitlösung (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3654). Aus 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol mit H_2SO_4-haltigem Alkohol (BA., *B.* **40**, 1914). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln (STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**, 2921) und schmilzt dann bei 25,4—26° (J., *B.* **18**, 3464). Kp_{766}: 211,5° (korr.) (J., *B.* **11**, 24); Kp_{50}: 136° (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1129). D^0: 1,0362 (J., *B.* **11**, 24). Sehr wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar (J., *B.* **11**, 24). Mischbarkeit der Lösung von asymm. m-Xylenol in wäßr. Alkalien mit in Wasser unlöslichen Stoffen (Toluol, Heptan, Methylhexylcarbinol): SCHEUBLE, *A.* **351**, 476. Kryoskopisches Verhalten: ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II. 244. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1037,5 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 317). Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 294. — Asymm. m-Xylenol gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure 2.4-Dimethylchinol (BA., *B.* **36**, 2032). Liefert bei mehrstündigem Schmelzen mit 3—4 Tln. Ätzkali 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und 4-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (J., *B.* **11**, 374), beim Verschmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd last ausschließlich die letztere Säure und nur Spuren der ersteren (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797). Gibt bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) neben wenig m-Xylol und 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 569). Liefert bei Behandlung mit Brom zunächst 5-Brom-, x.x-Dibrom- und 2.5.6.-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (J., *B.* **11**, 25; STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2875 Anm. 2), bei längerer Einw. von Brom 2.5.6.1¹-Tetrabrom- und 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (AU., v. CA., *B.* **29**, 1129). Liefert mit Chloroform und Alkali geringe Mengen 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108) und 1¹.1¹-Dichlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 469; AU., KEIL, *B.* **35**, 4216). Gibt mit Formaldehyd und gelöschtem Kalk bei 50° 2.1¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol (MANASSE, *B.* **35**, 3844); daneben entsteht oft 2.2′-Dioxy-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenylmethan, das als Hauptprodukt bei der Kondensation in Gegenwart von NaOH auftritt (AU., *B.* **40**, 2526). Mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol entsteht 2-Oxy-3.5-dimethyl-1-piperidinomethyl-benzol (AU., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 286). Bei der Behandlung des Natriumsalzes des asymm. m-Xylenols mit CO_2 wird 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure gebildet (JACOBSEN, *B.* **14**, 44; vgl. ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung des asymm. m-Xylenols blau und die alkoh. Lösung dunkelgrün; auf Wasserzusatz wird die grüne Lösung blau (J., *B.* **11**, 24). — NaC_8H_9O. Leicht löslich in Wasser und in konz. Natronlauge (J., *B.* **11**, 24).

[Formel: Benzolring mit Stellungen 1–6; in 1: —OH; in 2: CH_3 (2¹); in 4: CH_3— (4¹)]

4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Methyljodid (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 25). — Flüssig. Kp_{742}: 186° (ST., R., H.); $Kp_{755,5}$: 191,5—192° (R. SCHIFF, *A.* **234**, 318); Kp: 192° (korr.) (JACOBSEN, *B.* **11**, 25). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1213,664 Cal. (ST., R., H.). Spezifische Wärme: SCH.

4-[β-Brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol, [β-Brom-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g asymm. m-Xylenol mit 500 g Äthylenbromid und einer Lösung von 18,8 g Natrium in 300 ccm absol. Alkohol (SCHRADER, *B.* **29**, 2399). — Öl. Kp_{770}: 263—265°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht bromwasserstoffsaures β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-äthylamin. Mit Natriummethylat entsteht Äthylenglykol-methyl-[2.4-dimethyl-

phenyl]-äther. Beim Kochen mit Kaliumcyanid und Alkohol bildet sich Äthylenglykol-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther. Beim Erhitzen mit Phthalimidkalium entsteht [2.4-Dimethyl-phenoxyäthyl]-phthalimid.

4-[β-Methoxy-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[β-Brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol und Natriummethylat (SCHRÖDER, *B.* **29**, 2403). — Kp_{760}: 245—247°.

4-[β-Äthoxy-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-äthyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-[β-Brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol und alkoh. Kalilauge (SCHRÖDER, *B.* **29**, 2402). — Kp_{764}: 250—253°.

4-[β-Phenoxy-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{16}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-[β-Brom-äthoxy-]-1.3-dimethyl-benzol und Natriumphenolat (SCHRÖDER, *B.* **29**, 2403). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 76—77°.

Äthylenglykol-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{18}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-[β-Brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol, gelöst in Alkohol, mit einer gesättigten wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. KCN (SCHRÖDER, *B.* **29**, 2403). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von [2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, SCHRÖDER, *B.* **30**, 1708; SCH., Dissertation [Rostock 1898], S. 31). — Nadeln. F: 62°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol, Chloracetal und alkoh. Natriumäthylatlösung (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 30). — Öl. Kp: 273°; D^{16}: 0,995 (SCH.; STOERMER, SCH., *B.* **30**, 1708). — Wird von $ZnCl_2$ in Eisessig zu 5.7-Dimethyl-cumaron kondensiert (SCH.; ST., SCH., *B.* **30**, 1708; *A.* **312**, 291).

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Hydroxylaminlösung (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 32). — Nadeln. F: 98° (SCH.; STOERMER, SCH., *B.* **30**, 1708).

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Semicarbazid (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 35). — Nadeln. F: 116—117° (SCH.; STOERMER, SCH., *B.* 30, 1708).

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-aceton $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des asymm. m-Xylenols und Chloraceton in Benzol (STOERMER, *A.* **312**, 288, 301). — F: 14°; Kp: 263°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure 3.5.7-Trimethyl-cumaron. — Das Oxim schmilzt bei 133°, das Semicarbazon bei 145°.

4-Acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, Essigsäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{760}: 226° (korr.) (JACOBSEN, *B.* **11**, 25).

Chloressigsäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol und Chloracetylchlorid bei 135° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4276). — Kp_{45}: 173°. — Gibt beim Erhitzen mit gepulvertem $AlCl_3$ 4-Oxy-1.3-dimethyl-5-chloracetyl-benzol.

Oxalsäure-äthylester-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des asymm. m-Xylenols beim Erhitzen mit Äthoxalylchlorid und Benzol auf dem Wasserbade (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3445). — Flüssig. Kp_{10}: 159,5°.

Oxalsäure-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von asymm. m-Xylenol mit wasserfreier Oxalsäure und $POCl_3$ (B., v. H., *B.* **35**, 3444). — Nadeln. F: 144°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, sonst leicht löslich.

Bernsteinsäure-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von asymm. m-Xylenol mit Bernsteinsäure und $POCl_3$ (B., v. H., *B.* **35**, 4080). — Blättchen. F: 70°.

Kohlensäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester-chlorid, Chlorameisensäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_9H_9O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf eine Lösung von asymm. m-Xylenol in Natronlauge (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Flüssig. Kp_{25}: 126—128°.

α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. m-Xylenols

mit α-Brom-propionsäure-äthylester und Ligroin; man verseift mit Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **33**, 1264). — Stäbchen und Säulen (aus Äther-Ligroin). F: 82—87,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin, CS_2. — Gibt mit konz. Salpetersäure rote Dämpfe und grüne Färbung, mit konz. Schwefelsäure in der Wärme bordeauxrote Färbung.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. [*B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{771}: 264,5° (B., *B.* **33**, 1264).

α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-buttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des asymm. m-Xylenols mit α-Brom-buttersäure-äthylester und Ligroin; man verseift mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1265). — Nädelchen (aus Äther-Ligroin). Löslich in den organischen Solvenzien. F: 64,3—65,3°.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{769}: 267—271° (B., *B.* **33**, 1265).

α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-isobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorbeschriebenen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1265). — Flüssig.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Nach Zwiebeln riechendes Öl. Kp_{766}: 255—258° (B., *B.* **33**, 1265).

α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorbeschriebenen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1265, 1266). — Öl. Kp_{42}: 213°.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{769}: 267—274° (B., *B.* **33**, 1265).

[2.4-Dimethyl-phenoxy]-fumarsäure $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäurediäthylester zu einer Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in asymm. m-Xylenol; man verseift den Ester mit alkoh. Kali (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1188). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 6.8-Dimethyl-chromon-carbonsäure-(2) [Formel: Benzolring mit CH_3 oben und $CH_3\cdot$ links, angegliedert —O—C·CO_2H ‖ —CO—CH].

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 202—203°; D_{21}^{21}: 1,0978 (R., W., *Soc.* **79**, 1188).

[β-Amino-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther, β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-äthylamin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-äthyl-phthalamidsäure $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ mit 6 Tln. konz. Salzsäure (SCHRADER, *B.* **29**, 2400). Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther mit alkoh. Ammoniak auf 100° (SCH., *B.* **29**, 2402). — Öl. Kp_{763}: 149—150°. — $2C_{10}H_{15}ON + HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 211° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Federartige Krystalle (aus heissem Wasser). F: 182—183°. Unlöslich in Ligroin, Chloroform und Benzol, löslich in anderen Solvenzien.

[β-Acetylamino-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther, N-[β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-acetamid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 70—71°; sehr wenig löslich in Wasser (SCH., *B.* **29**, 2402).

[β-Ureido-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther, [β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133°; unlöslich in Ligroin und absol. Äther (SCH., *B.* **29**, 2402).

Phosphorsäure-tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{24}H_{27}O_4P = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot O]_3PO$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylenol mit $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* **16**, 1703). — Flüssig. Destilliert nur im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther.

Kieselsäure-tetrakis-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{32}H_{36}O_4Si = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot O]_4Si$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von asymm. m-Xylenol mit $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* **18**, 1690). — Flüssig. Kp: 453—457°.

5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Chlor-asymm.-m-xylenol $C_8H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol $\frac{CH_3}{HO}\!>\!C\!<\!\frac{CH=CH}{CH:C(CH_3)}\!>\!CO$ und siedender konz. Salzsäure, neben 6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2268). — Mit Wasserdampf flüchtig.

6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Chlor-asymm.-m-xylenol $C_8H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol und siedender konz. Salzsäure, neben 5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (B., R., *B.* **40**, 2268). — F: 90—91°. Mit Wasserdampf flüchtig.

2-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3-Brom-asymm.-m-xylenol C_8H_9OBr = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-4-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Austausch von NH_2 gegen OH (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2255). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68°.

5-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Brom-asymm.-m-xylenol C_8H_9OBr = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von asymm. m-Xylenol in essigsaurer Lösung (JACOBSEN, *B.* **11**, 25; STOERMER, GOEHL, *B.* **36**, 2875 Anm. 2) in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 54). Aus 5-Brom-4-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen (ST., G.). Durch Einw. direkten Sonnenlichts auf die Lösung von 5-Brom-1.3-dimethyl-benzol-diazoniumsulfat-(4) in verd. Schwefelsäure (O., C., B.). — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. F: 4—5° (ST., G.). Kp: 228° bis 230° (ST., G.); Kp_{20}: 112° (O., C., B.). D_4^{11}: 1,4607 (O., C., B.).

5-Brom-4-[β-brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol beim Erhitzen mit Äthylenbromid und alkoh. Natriumäthylatlösung, neben Äthylenglykol-bis-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-äther (STOERMER, GOEHL, *B.* **36**, 2875). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 172—173°. — Liefert bei Behandlung mit Natrium in Äther 5.7-Dimethyl-cumaran.

Äthylenglykol-bis-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{18}H_{20}O_2Br_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (ST., G., *B.* **36**, 2876).

6-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Brom-asymm.-m-xylenol C_8H_9OBr = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-4-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Austausch von NH_2 gegen OH (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2254). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 72°.

x.x-Dibrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, eso-Dibrom-asymm.-m-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot OH$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol durch Bromierung (JACOBSEN, *B.* **11**, 25). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 73°.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol durch Bromierung (JACOBSEN, *B.* **11**, 25). Bei mehrstündigem Stehen von 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, gelöst in 10 Tln. Äther, mit granuliertem Zink und wenig Bromwasserstoffsäure (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2349). Aus 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol auf gleiche Weise (A., ZIE.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (J.). — Wird beim Verreiben mit konz. Salpetersäure in Tribrom-dimethylchinitrol (s. u.) umgewandelt (A., RAPP, *B.* **30**, 757). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht 3.5.6-Tribrom-2.4-dimethyl-chinol $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CBr{=}CBr}{CBr:C(CH_3)}>CO$ (ZINCKE, *B.* **34**, 255).

Tribrom-dimethylchinitrol aus 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = \frac{CH_3}{O_2N}>C<\frac{CBr{=}CBr}{CBr:C(CH_3)}>CO$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol durch Einw. von starker Salpetersäure in der Kälte (AUWERS, RAPP, *B.* **30**, 757; *A.* **302**, 162). — Prismen (aus Äther-Ligroin). F: 97°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Alkalilauge.

2.5.6-Tribrom-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5.6-tribrom-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von 4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol (JACOBSEN, *B.* **11**, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.5.6-Tribrom-4-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, Essigsäure-[3.5.6-tribrom-2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-acetoxy-1.3-dimethyl-benzols (S. 490) mit Zinkstaub und Eisessig (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3006). Durch Acetylierung des 3.5.6-Tribrom-asymm.-*m*-xylenols (A., H.). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 115—116°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6.4¹-Tetrabrom-asymm.-m-xylenol $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: AUWERS, *B.* **34**, 4256. — *B.* Man versetzt 5 g reines asymm. m-Xylenol mit 20 g Brom, löst das entstandene 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol in Eisessig, versetzt die Lösung mit 15—20 g Brom und erwärmt das Gemisch 1—2 Tage auf dem Wasserbade; neben der Tetrabromverbindung entsteht 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A., v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1129). Beim Einleiten von Bromwasserstoff unter Kühlung in die Lösung von 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.3-dimethyl-benzol in Methylalkohol (A., ZIEGLER, *B.* **29**, 2351) — Nadeln (aus Ligroin). F: 135—136° (A., Z.). Leicht löslich in organischen Solvenzien. außer Ligroin und Eisessig (A., v. C.); in Alkali unlöslich (A., Z.). — Bei der Reduktion mit

Zink und wenig Bromwasserstoffsäure in Äther entsteht 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol (A., Z.). Beim Kochen mit Wasser und Aceton entsteht 2.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.3-dimethyl-benzol (A., Z.), beim Kocheo mit Methylalkohol 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (A., v. C.), mit Natriumacetat und Eisessig 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol (A., Z.). Mit Dimethylanilin entsteht Dimethyl-phenyl-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-ammoniumbromid (A., Z.), mit Methylamin Methyl-bis-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-amin (A., *A.* **344**, 177), mit Piperidin 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-piperidino-1.3-dimethyl-benzol (A., Z.; A., *A.* **344**, 179).

2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6.2¹.4¹-Pentabrom-asymm.-m-xylenol $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol mit der doppelten Menge Brom auf 100° (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 2987, 3005; A., Bondy, *B.* **37**, 3907; vgl. Zincke, Tripp, *A.* **320**, 225). Aus asymm. m-Xyleool mit Brom io Eisessig in der Wärme, neben 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (s. o.) (Auwers, v. Campenhausen, *B.* **29**, 1131; Zincke, *J. pr.* [2] **56**, 174). Durch Einw. von HBr auf 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-methoxymethyl-benzol (A., H., *B.* **32**, 3011). Durch Einw. von HBr auf 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-acetoxymetbyl-benzol (A., H., *B.* **32**, 3007). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172° (A., H.), 172—173° (Zin., T.). Leicbt löslich in Aceton, Äther, Benzol, löslich in Eisessig, scbwer löslich in Benzin (Zin., T.). In Alkali aucb beim Erwärmen unlöslich (Zin., T.). — Wird von Salpetersäure in Bromanil übergeführt (A., H., *B.* **32**, 3014). Liefert bei der Reduktion mit Zink und HBr in Äther 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol (A., v. C.).. Liefert bei Einw. von wäßr. Aceton 2.5.6-Tribrom-4.1¹.3¹-trioxy-1.3-dimetbyl-beozol (A., H., *B.* **32**, 3010). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-metboxymethyl-beozol (A., v. C.; A. H., *B.* **32**, 3011). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-acetoxymethyl-benzol (A., Ziegler, *B.* **29**, 2354; Zin., T.). Liefert mit Anilin io Benzol 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-anilinomethyl-benzol (A., H., *B.* **32**, 3012).

Methyläther $C_9H_7OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung des 2.5.6-Tribrom-4.1¹.3¹-trimethoxy-1.3-dimethyl-benzols (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 3011). — Nädelchen (aus Eisessig oder Methylalkohol). Schmilzt unscharf bei 165—168°. Ziemlicb leicbt löslich in deo meisten organiscben Lösungsmitteln.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 3006; Zincke, *J. pr.* [2] **56**, 176; Z., Tripp, *A.* **320**, 228). — Nadelo (aus Eisessig). F: 180° (A., H.), 178—179° (Z., T.). Leicht löslich in Beozol und Acetoo, viel schwerer in Alkohol und Eisessig (A., H.; Z., T.). — Verbalten gegen Anilin: A., *B.* **32**, 2991.

2.5.6-Tribrom-1¹-jod-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4¹-jod-asymm.-m-xylenol $C_8H_6OBr_3I = (CH_2I)(CH_3)C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Beim Sättigen der Eisessiglösung des 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.3-dimethyl-benzols mit HI (Auwers, Ziegler, *B.* **29**, 2352). — Nädelcben (aus Eisessig). F: 134,5—135,5°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Eisessig.

2.5.6-Tribrom-1¹.3¹-dijod-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-2¹.4¹-dijod-asymm.-m-xylenol $C_8H_5OBr_3I_2 = (CH_2I)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von HI auf in Beozol gelöstes 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-bis-acetoxymethyl-benzol (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 3007). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182—183°. Leicht löslich io Äther und Aceton, schwerer in Benzol, Eisessig und Ligroin; unlöslicb in verd. Alkalilauge.

5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Nitro-asymm.-m-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol, gelöst in 10 Tln. Eisessig, mit der tbeoretischen Meoge konz. Salpetersäure bei 0° (Lako, *A.* **182**, 32; Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **63**, 105). Aus 4-Amino-1.3-dimetbyl-benzol durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure, Zusatz voo Salpetersäure und Erwärmen (Francke, *A.* **296**, 199). Aus 2.1¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in 15 Tln. Eisessig mit überschüssigem $NaNO_2$ (Fries, Kann, *A.* **353**, 354). — Gelbe Nadelo. F: 78° (Fries, K.), 73° (Wallach, Blembel, *A.* **319**, 99), 72° (H., Li.; Fra.). Mit Wasserdampf flüchtig (La.). — $KC_8H_8O_3N + 3H_2O$. Rote Blätter (La.).

Methyläther $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit alkoh. Kalilauge und Methyljodid (Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **63**, 105). — Prismen (aus Äther). F: 27°. Kp: 269,5°.

6-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Nitro-asymm.-m-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-1.3-dimethyl-benzol durcb Diazotieren in schwefelsaurer Lösung uod Verkochen (Pfaff, *B.* **16**, 616; Bamberger, Reber, *B.* **40**, 2267). — Gelbe Nadeln (aus siedender Salzsäure). F: 95° (P., *B.* **16**, 616). — Gibt mit Eisen und verd. Essigsäure oder $SoCl_2$ in konz. Salzsäure 4-Oxy-6-amino-1.3-dimethyl-benzol

(P., *B.* **18**, 1137; B., R.). — $KC_8H_8O_3N + 2H_2O$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., *B.* **16**, 1136).

Methyläther $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-asymm.-m-xylenol mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (PFAFF, *B.* **16**, 1136) oder mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge (MALTESE, *G.* **37** II, 284). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57° (P.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (P.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 6-Nitro-4-methoxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) und 6-Nitro-4-methoxy- sowie 4-Nitro-6-methoxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1) (M.).

Bernsteinsäure-bis-[5-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{20}H_{20}O_8N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Bernsteinsäure-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester mit Salpetersäure (D: 1,5) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4080). — Farblose Nadeln. F: 169°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, sonst leicht löslich. — Wird durch kochende verd. Natronlauge verseift.

2.6-Dibrom-5-nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dibrom-6-nitro-asymm.-m-xylenol $C_8H_7O_3NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2.1¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit (FRIES, KANN, *A.* **353**, 356). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Ammoniumsalz. Tiefrot. Schwer löslich.

Acetat $C_{10}H_9O_4NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-5-nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, KANN, *A.* **353**, 356). — Krystalle (aus verd. Eisessig). F: 90°.

4-Sulfhydryl-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenylmercaptan, asymm. m-Thioxylenol $C_8H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147; vgl. auch YSSEL DE SCHEPPER, *Z.* **1865**, 360; LINDOW, OTTO, *A.* **146**, 237). Durch Einw. von äthylxanthogensaurem Kalium auf das Diazoniumchlorid aus 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol entsteht Äthylxanthogensäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester, welcher durch Verseifen mit alkoh. Kali in Thioxylenol übergeführt wird (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 192; vgl. BOURGEOIS, *R.* **18**, 446). — Flüssig. Kp: 207—208° (G.).

Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_9H_{12}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 149). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55°.

Äthyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) mit Äthylbromid und Alkohol im Druckrohr (T., B., *J. pr.* [2] **66**, 150). — Krystalle. F: 53°.

Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = (CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog den vorhergehenden Verbindungen (T., B., *J. pr.* [2] **66**, 150). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 68—69°.

[β.γ-Dichlor-propyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{14}O_2Cl_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon und Chlor in CCl_4 (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **68**, 311). — Zähes gelbes bis gelbbraunes Öl.

[β-Brom-propyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{15}O_2BrS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon und HBr in Eisessig bei 100° (T., H., *J. pr.* [2] **68**, 311). — Braungelbes Öl. Unlöslich in Wasser.

[β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{14}O_2Br_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus unter Wasser geschmolzenem Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon mit Brom (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 151). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56—57°.

Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{14}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) und Allyljodid in Alkohol bei 100° (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 150; T., HILLE, *J. pr.* [2] **68**, 310). — Nadeln (aus langsam verdunstendem Alkohol). F: 52°.

Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfid, 2.4-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol durch Erhitzen mit dem Bleisalz des Phenylmercaptans (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2324). — Flüssig. Kp_{11}: 172,5° (korr.). D_4^0: 1,0935; D_4^{15}: 1,0817.

p-Tolyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfid, 2.4.4'-Trimethyl-diphenylsulfid $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol durch Erhitzen mit dem Bleisalz des p-Tolylmercaptans (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2326). — Öl. Kp_{11}: 188°. D_4^0: 1,0716. D_4^{15}: 1,0614.

Äthylen-bis-[2.4-dimethyl-phenylsulfon], α.β-Bis-[2.4-dimethyl-phenylsulfon]-äthan $C_{18}H_{22}O_4S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) wird in alkoh. Lösung mit Äthylenbromid einige Tage im Wasserbad erhitzt (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 132). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. In Wasser unlöslich, in Äther schwer löslich. — Beim Erhitzen mit 30°/₀iger Kalilauge entsteht neben 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) ein öliges Gemisch des Alkohols $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und des Äthers $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester, Äthylxanthogensäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{11}H_{14}OS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erhitzen gleichmolekularer Mengen des Diazoniumchlorids aus 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol und äthylxanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 192). — Rötlichgelbes Öl.

Carboxymethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon, [2.4-Dimethyl-phenylsulfon]-essigsäure $C_{10}H_{12}O_4S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) und Chloressigester in siedendem Alkohol; der Ester wird schon durch kalte Natronlauge verseift (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 142). — Krystallinische Masse. F: 56°.

Amid $C_{10}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) und Chloracetamid in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 209). — Nadeln. F: 149°.

Nitril $C_{10}H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) beim Erhitzen in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (T., H., *J. pr.* [2] **71**, 226; T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 241). — Nadeln. F: 79—80°.

Amidoxim $C_{10}H_{14}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenylsulfon]-essigsäurenitril in Alkohol mittels einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid + Na_2CO_3 in Wasser auf dem Wasserbade (T., V., *J. pr.* [2] **71**, 241). — Krystallmasse (aus Essigester-Petroläther). F: 142° (Zers.)

[2.4-Dimethyl-phenylsulfon]-thioessigsäure-amid $C_{10}H_{13}O_2NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die heiße alkoh.-ammoniakalische Lösung des [2.4-Dimethyl-phenylsulfon]-essigsäurenitrils (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 232). — Gelbliche Krystalle. F: 118°.

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd $C_{14}H_{18}O_5S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht eine konz. Lösung des Natriumsalzes der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(4) mit frisch gefälltem Schwefel, dampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt das erhaltene Salz mit α-Chlor-acetessigester in Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 386). — Dunkelbraunes dickes Öl. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins, in äther. Lösung die Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO\cdot SO\cdot CH{<}^{C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5}$.

Phenyl-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-phenyl]-sulfon, 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_6N_2S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Chlorids der 2.6-Dinitro-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) in Benzol mit wasserfreiem $AlCl_3$ (KARLSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 830). — Platten (aus CCl_4). F: 178°.

12. ***5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-phenol, symm. m-Xylenol*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „symm. m-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Bei der trocknen Destillation der Steinkohle, daher im Steinkohlenteeröle enthalten (SCHULZE, *B.* **20**, 410). Bei der trocknen Destillation von Buchen- und Eichenholz, findet sich daher im Holzteerkreosot (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 702). Aus 5-Amino-1.3-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (TÖHL, *B.* **18**, 362; NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2679). Beim Schmelzen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 109). Beim Erhitzen des Dibromids des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) mit Eisessig (KN., *B.* **26**, 1951; KN., KL., *A.* **281**, 121). — Nadeln (aus Wasser). F: 64° (T.), 68° (N., F.). Sublimierbar (N., F.). Kp: 219,5° (T.). — Liefert mit Formaldehyd in Gegenwart von Natronlauge 4.2¹-Dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 6.1¹.3¹-Trioxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol und 6.3¹.6′.3′¹-Tetraoxy-2.3.4.2′.3′.4′-hexamethyl-diphenylmethan (Syst. No. 597) (AUWERS, *B.* **40**, 2534). Mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol entsteht 4-Oxy-2¹-piperidino-1.2.3-trimethyl-benzol (A., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 287). Symm. m-Xylenol wird

3¹
CH_3
3 2
4 1 —OH.
5¹ 5 6
CH_3

durch Eisenchlorid nicht gefärbt (T.). — NaC_8H_9O. Blätter. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge (T.).

5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von symm. m-Xylenol mit Methyljodid und pulverisiertem Kali oder methylalkoholischer Kalilauge (BLANKSMA, *R.* **21**, 328; GATTERMANN, *A.* **357**, 362). — Farbloses Öl. Kp: 193° (B.), 194,5° (G.). — Liefert mit Brom in Eisessig 2.4.6-Tribrom-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (B.). Gibt mit HNO_3 2.4.6-Trinitro-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (B.). Bei der Einw. von SO_2 und $AlCl_3$ auf symm. m-Xylenol entsteht 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) neben geringen Mengen von Bis-[4-methoxy-2.6-dimethyl-phenyl]-sulfoxyd und Tris-[4-methoxy-2.6-dimethyl-phenyl]-sulfoniumchlorid; bei der Einw. von $SOCl_2$ und $AlCl_3$ entstehen die gleichen Produkte, und zwar das Sulfoxyd als Hauptprodukt (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 761).

5-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol, Äthyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus symm. m-Xylenol mit Äthyljodid und äthylalkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **357**, 362). — Farbloses Öl. Kp: 208°.

[3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Aus [3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (s. u.) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (STOERMER, SCHRÖDER, *A.* **312**, 295). — Nadeln (aus Wasser). F: 68°.

[3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus symm. m-Xylenol durch Erhitzen mit Chloracetal und alkoh. Natriumäthylat (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 40; STOERMER, SCH., *A.* **312**, 295). — Öl. Kp: 287—288°. D^{20}: 0,998. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid in Eisessig 4.6-Dimethyl-cumaron.

[3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus [3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Hydroxylamin (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 41). — Nadeln. F: 100,5° (SCH.; STOERMER, SCH., *A.* **312**, 295).

2.4.6-Tribrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-symm.-m-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Aus symm. m-Xylenol durch Bromieren in Wasser (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2679) oder Eisessig (ANSELMINO, *B.* **35**, 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (N., F.; A.), 165° (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 1952), 162,5° (TÖHL, *B.* **18**, 362).

Methyläther $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 328). — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 111°.

2.4.6.1¹.3¹-Pentabrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.6.3¹.5¹-Pentabrom-symm.-m-xylenol $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Brom auf 100° (ANSELMINO, *B.* **35**, 147). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 201°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. — Löst sich in wäßr. Alkali auf und wird nur langsam davon zersetzt.

2-Nitroso-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-symm.-m-xylenol $C_8H_9O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(NO)\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), Syst. No. 671a.

2.4.6-Trinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.6-Trinitro-symm.-m-xylenol, Xylopikrinsäure $C_8H_7O_7N_3 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot OH$. *B.* Aus symm. m-Xylenol mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **20**, 422). — *Darst.* Man löst 5 g symm. m-Xylenol in 50 ccm einer Mischung gleicher Teile gewöhnlicher und 20%iger rauchender Schwefelsäure, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt ab und versetzt mit 11,6 g Salpetersäure (D: 1,415); nach einigem Stehen erwärmt man wieder auf dem Wasserbade, kühlt ab und gießt in 300 ccm Wasser (KNECHT, HIBBERT, *B.* **37**, 3477). — Farblose Nadeln (aus verd. Salpetersäure) (B.); gelbe Nadeln (aus Wasser) (K., H.). F: 108° (K., H.), 104° (B.). In Wasser mit gelber Farbe schwer löslich (K., H.). — Verhält sich gegen Schwefelammonium wie Pikrinsäure (K., H.). Reagiert nicht mit Kaliumcyanidlösung (B.; K., H.). Schmeckt bitter (B.). — $KC_8H_6O_7N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln, welche beim Erhitzen explodieren (K., H.).

Methyläther $C_9H_9O_7N_3 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-1.3-dimethylbenzol mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **21**, 329). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr entsteht 2.4.6-Trinitro-5-amino-1.3-dimethyl-benzol.

13. Derivat eines ***m-Xylenols mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

x-Sulfhydryl-1.3-dimethyl-benzol, Dimethylphenylmercaptan, Thio-m-xylenol $C_8H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SH$. *B.* Aus m-Xylol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamiertem

Aluminium und Destillation des Reaktionsproduktes (COHEN, SKIRROW, *Soc.* **75**, 890). — Kp_{60}: 92—100°.

14. ***1¹-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, m-Tolyl-carbinol, m-Tolubenzylalkohol*** $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.3-dimethyl-benzol durch 10-stdg. Kochen mit alkal. Wasser (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 117). Aus Essigsäure-m-tolubenzylester (s. u.) durch Verseifung (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1747). Aus m-Tolubenzylamin und KNO_2 in verd. Salzsäure (SOMMER, *B.* **33**, 1078). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Toluylaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* **91**, 756). — Bleibt bei —20° flüssig (C.). Kp_{740}: 215° (R., W.); Kp: 217° (C.). D^0: 1,036 (C.); D^{17}: 0,9157 (R., W.). Löslich in 20 Tln. kaltem Wasser, etwas mehr in der Hitze, leichter in Alkohol und Äther (C.). — Die Oxydation mit berechneter Menge Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure liefert m-Toluylaldehyd (S.); die Oxydation mit Permanganat gibt m-Toluylsäure (C.).

1¹-Äthoxy-1.3-dimethyl-benzol, Äthyl-m-tolubenzyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.3-dimethyl-benzol und alkoh. Kali (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1746). — Flüssig. Kp_{740}: 202°. D^{17}: 0,9302.

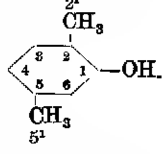
1¹-Acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, Essigsäure-m-tolubenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1¹-Chlor-1.3-dimethyl-benzol und Kaliumacetat oder Silberacetat (VOLLRATH, *Z.* **1866**, 489; *A.* **144**, 262) oder aus 1¹-Brom-1.3-dimethyl-benzol und Kaliumacetat (R., W., *B.* **15**, 1747). — Flüssig. Riecht nach Äpfeln; Kp: 226° (V.).

1¹-Sulfhydryl-1.3-dimethyl-benzol, m-Tolubenzylmercaptan $C_8H_{10}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Aus 1¹-Chlor-1.3-dimethyl-benzol und alkoh. Kaliumhydrosulfid (VOLLRATH, *Z.* **1866**, 489; *A.* **144**, 264). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 215—217° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 205). — $Hg(C_8H_9S)_2 + HgCl_2$. Weißer Niederschlag (V.). — $Pb(C_8H_9S)_2$. Gelber Niederschlag (V.).

Benzyl-m-tolubenzyl-sulfid, 3-Methyl-dibenzylsulfid $C_{15}H_{16}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Tolubenzylmercaptan und Benzylchlorid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 205). — Öl. Kp_{15}: 193—196°.

Thiocyansäure-m-tolubenzylester, m-Tolubenzylrhodanid $C_9H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.3-dimethyl-benzol und Kaliumrhodanid in Alkohol (WH., J., *Am.* **26**, 203; STRZELECKA, *C.* **1909** II, 1551). — Öl von unangenehmem Geruch. Erstarrt beim Abkühlen in Nadeln, die um 0° schmelzen; Kp_{30}: 170° (ST.); Kp_{12}: 147° (WH., J.).

15. ***2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenol, p-Xylenol*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „p-Xylenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus p-xylol-sulfonsaurem Natrium beim Verschmelzen mit KOH (JACOBSEN, *B.* **11**, 26; vgl. WURTZ, *A.* **147**, 373; GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Aus 2-Amino-p-xylol durch Behandlung mit Äthylnitrit und Chlorwasserstoff in absol. Alkohol, neben Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2665). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **38**, 92; *Groth, Ch. Kr.* 4, 668). F: 74,5° (JAC., *B.* **11**, 27). Kp_{762}: 211,5° (JAC., *B.* **11**, 27); Kp: 213,5° (WU.). Sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig (JAC., *B.* **11**, 27). D^{15}: 1,169 (JÄ.); D^{81}: 0,9709 (WU.). Reichlich löslich in Äther und Alkohol (WU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1035,6 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 317). — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Oxyterephthalsäure (JAC., *B.* **11**, 381, 570). Liefert bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) und 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 555; *A. ch.* [8] **10**, 570). Liefert mit Chloroform und Alkali den 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 469), geringe Mengen von 6-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd und 4-Oxy-2.5-dimethyl-isophthalaldehyd $(CH_3)_2^{2.5}C_6H(OH)^4(CHO)_2^{1.3}$ (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108) und sehr geringe Mengen eines chlorhaltigen Ketons (AU., KEIL, *B.* **35**, 4217). Gibt beim Erhitzen mit 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol 4 oder 6-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-p-xylenol und 4.6-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-xylenol (AU., RIETZ, *B.* **36**, 3306). Mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol entsteht 5-Oxy-2¹-piperidino-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 287). Durch Behandlung des Natriumsalzes des p-Xylenols mit CO_2 bei 180° erhält man 6-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure (OLIVERI, *G.* **12**, 166). — Die wäßr. Lösung des p-Xylenols wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (JAC., *B.* **11**, 27). — NaC_8H_9O. Blätter. In konz. Natronlauge sehr wenig löslich (JAC., *B.* **11**, 27).



2-Methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. Erstarrt nicht in der Kälte. Kp_{772}: 194° (JACOBSEN, *B.* **11**, 28). —

Liefert bei der Behandlung mit verd. Salpetersäure x-Nitro-2-methoxy-4-methyl-benzoesäure und 3 Methoxy-4-methyl-benzoesäure (CANZONERI, *J.* **1880**, 663).

2-Äthoxy-1.4-dimethyl-benzol, Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Xylenol beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 25). Aus 2-Amino-1.4-dimethyl-benzol mit Äthylnitrit und Chlorwasserstoff in absol.-alkoh. Lösung (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2665). — Flüssig. Kp: 205° (N., W., F.). Kp_{748}: 198,8° (ST., R., H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1368,85 Cal. (ST., R., H.).

Äthylenglykol-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{18}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (GATTERMANN, *A.* **357**, 379).

[2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von [2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal mit sehr verd. Schwefelsäure (SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 45). — Aromatisch riechende Krystalle. F: 63—64° (SCH.; STOERMER, SCH., *B.* **30**, 1708).

[2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Xylenol, Chloracetal und alkoh. Natriumäthylatlösung bei 160° (SCH., Diss., S. 44). — Öl. Kp: 278—279°; D^{16}: 0,972 (SCH.; ST., SCH., *B.* **30**, 1708). — Gibt beim Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig 4.7-Dimethyl-cumaron (SCH.; ST., SCH., *A.* **312**, 296).

[2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus [2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Hydroxylaminlösung (SCH., Diss., S. 45). — Krystalle. F: 114° (SCH.; ST., SCH., *B.* **30**, 1708).

[2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-hydrat mit Semicarbazid (SCH., Diss., S. 46). — F: 104° (SCH.; ST., SCH., *B.* **30**, 1708).

[2.5-Dimethyl-phenoxy]-aceton $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Xylenols mit Chloraceton und Benzol (STOERMER, *A.* **312**, 288, 301). — Flüssig. Kp: 261°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 3.4.7-Trimethyl-cumaron. — Das Oxim schmilzt bei 132°, das Semicarbazon bei 182°.

2-Acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, Essigsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Erstarrt nicht bei —20°; Kp_{763}: 237°; D^{15}: 1,0264 (JACOBSEN, *B.* **11**, 28).

Oxalsäure-äthylester-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Xylenols und Äthoxalylchlorid beim Kochen mit Benzol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3445). — Kp_{10}: 156°.

Oxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylenol mit wasserfreier Oxalsäure und $POCl_3$ (B., v. H., *B.* **35**, 3444). — Nadeln. F: 111°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, schwerer nur in Alkohol.

Bernsteinsäure-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylenol mit Bernsteinsäure und $POCl_3$ (B., v. H., *B.* **35**, 4081). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81°.

α-[2.5-Dimethyl-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des p-Xylenols mit α-Brompropionsäure-äthylester und Ligroin; man verseift den Ester mit Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **33**, 1268). — Säulen (aus Ligroin). F: 105—106,5°. In konz. Schwefelsäure erst in der Wärme unter Braunfärbung löslich, in Salpetersäure mit Grünfärbung.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{782}: 259° (B., *B.* **33**, 1267).

α-[2.5-Dimethyl-phenoxy]-buttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus p-Xylenolnatrium und α-Brom-buttersäure-äthylester; man verseift ihn mit Kalilauge (B., *B.* **33**, 1268). — Nädelchen (aus Äther-Ligroin). F: 87—90°. In Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton auch in der Kälte sehr leicht löslich.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{765}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1268).

α-[2.5-Dimethyl-phenoxy]-isobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* analog den vorbeschriebenen Säuren (B., *B.* **33**, 1268). — Vierseitige Tafeln (aus Äther-Ligroin). Erweicht bei 108°; F: 114°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{767}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1268).

a-[2.5-Dimethyl-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* analog den vorbeschriebenen Säuren (B., *B.* **33**, 1268). — Öl.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{763}: 270° (B., *B.* **33**, 1268). Wird bei der Verseifung zum Teil unter Bildung von p-Xylenol gespalten.

5-Brom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Brom-p-xylenol $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Aus p-Xylenol durch Bromieren in Eisessig (JACOBSEN, *B.* **11**, 27; AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 113). — Nadeln. F: 87°.

3.5-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4.6-Dibrom-p-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Man gibt langsam 2 Mol.-Gew. Brom in essigsaurer Lösung zu 1 Mol.-Gew. p-Xylenol in essigsaurer Lösung (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 114; vgl. AU., *A.* **301**, 220 Anm., sowie ADAM, *Bl.* [2] **41**, 288; GRIMAUX, *Bl.* [2] **27**, 140). Aus 4.4′-Dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan in siedendem Eisessig mit Brom, neben 3.3′-Dibrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan (AU., RIETZ, *A.* **353**, 169). — Nadeln (aus Eisessig). F: 79—80° (AU., R.). In den meisten Mitteln leicht löslich, mäßig in kaltem Eisessig (AU., E.).

3.3-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-p-xylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_3HBr_2 \cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 5 g 3.6-Dibrom-2-amino-1.4-dimethyl-benzol in 40 ccm absol. Alkohol mit 4 ccm H_2SO_4, kühlt mit Eiswasser und versetzt mit 1,5 ccm Isoamylnitrit. Man fällt das Diazoniumsulfat nach 1—2-stdg. Stehen mit 1—2 Vol. Äther aus, löst es in Wasser, trägt die Lösung langsam in auf 110—120° erbitzte Schwefelsäure (2 Tle. H_2SO_4 + 1 Tl. Wasser) ein und kocht (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2345). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 90—91°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Formaldehyd und Natronlauge 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.4.6-Tribrom-p-xylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus trocknem p-Xylenol mit überschüssigem Brom (JACOBSEN, *B.* **11**, 26, 27; AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 114; vgl. AU., MARKOVITS, *B.* **41**, 2337). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf Pseudocumenol in Eisessig, neben anderen Produkten (AU., HOF, *B.* **29**, 1120; AU., *B.* **32**, 17). Durch Einw. von Brom auf 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Dibrompseudocumenol) (AU., ANSELMINO, *B.* **32**, 3592). Durch Einw. von feuchtem Brom auf 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., AN., *B.* **32**, 3592). Aus 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan und Brom (AU., HOF, *B.* **29**, 1117; AU., *A.* **356**, 134). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 178—179° (AU., *B.* **32**, 19). Im allgemeinen leicht löslich (AU., E.).

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = \frac{Br}{O_2N}{>}C{<}\frac{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}{>}CO$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-p-xylenol durch Einw. von starker Salpetersäure in der Kälte (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 162). — Schiefwinkelige Prismen (aus Äther-Ligroin). F: 85—86°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. Unlöslich in Alkalien. Sehr zersetzlich. Wird schon durch gelindes Erwärmen mit Eisessig in Dibrom-p-xylochinon übergeführt.

3.5.6-Tribrom-2-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, Essigsäure-[3.4.6-tribrom-2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-p-xylenol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SHELDON, *A.* **301**, 282; AU., *B.* **32**, 20). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 125—126° (AU.).

3.5.6.1¹-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.4.6.2¹-Tetrabrom-p-xylenol $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1¹-methoxy-1.4-dimethyl-benzol durch Einleiten von HBr in die essigsaure Lösung (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 144). — Nadeln (aus Eisessig). F: 117°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und siedendem Ligroin.

3.5.6.4¹-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.4.6.5¹-Tetrabrom-p-xylenol $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol bei längerer Einw. von feuchtem Brom (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3592). Aus 3.6.1¹.2¹-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit feuchtem Brom (AU., AN., *B.* **32**, 3593; AU., *A.* **344**, 183). — Nadeln (aus Ligroin). F: 118—119°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (AU., AN., *B.* **32**, 3593). — Löst sich in wäßr. Alkali und wird in der Lösung rasch zersetzt (AU., AN., *B.* **35**, 134). Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 3.4.6-Tribrom-p-xylenol reduziert (AU., AN., *B.* **32**, 3593). Kondensationsprodukte mit organischen Basen: AU., *A.* **344**, 95, 182.

3.5.6.1¹.4¹-Pentabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.4.6.2¹.5¹-Pentabrom-p-xylenol $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-p-xylenol und Brom bei 130° (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 143). Aus 3.6.1¹.2¹.4¹-Pentabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch

Einw. von Brom und wenig wäßr. Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur (AU., AN., *B.* **32**, 3593). — Nädelchen mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure (aus Eisessig), die beim Liegen an der Luft entweicht. Schmilzt essigsäurefrei bei 184°; fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol (AU., AN., *B.* **32**, 3593). Alkaliunlöslich (AU., AN., *B.* **32**, 3594). — Liefert mit Methylalkohol 3.5.6.4[1]-Tetrabrom-2-oxy-1[1]-methoxy-1.4-dimethyl-benzol (AU., AN., *B.* **35**, 143).

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_5 = (CH_2Br)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 3.5.6.1[1].4[1]-Pentabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol mit der 3-fachen Menge Acetanhydrid (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3594). — Asbestähnliche Fasern (aus Eisessig) oder zusammengeballte Nadeln (aus Ligroin und etwas Benzol). F: 162°.

5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-p-xylenol $C_8H_9O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim, Syst. No. 671a.

3-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 6-Nitro-p-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Xylenol mit 1 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure (OLIVERI, *G.* **12**, 163). — Gelbliches Öl. Siedet unter Zersetzung bei 236°. — $Ba(C_8H_8O_3N)_2$. Purpurfarbene Schüppchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitro-p-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim in verd. Kalilauge mit einer wäßr. Lösung von rotem Blutlaugensalz (OLIVERI, *G.* **12**, 162). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 115° (O.), 122° (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 570). Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (G., SCH.).

Äthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-2-amino-1.4-dimethyl-benzol mit Äthylnitrit (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2667). — Gelb. F: 85°.

Acetat $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-1.4-dimethyl-benzol durch Diazotierung in Eisessig und Verkochen der Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 2593). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol. Leicht verseifbar.

6-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3-Nitro-p-xylenol $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Xylenol-sulfonsäure (Syst. No. 1552) mit der berechneten Menge Salpetersäure (OLIVERI, *G.* **12**, 164; vgl. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2321). Aus 6-Nitro-2-amino-1.4-dimethyl-benzol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen (K.). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 91° (K.), 89° (O.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (O.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (O.). — $KC_8H_8O_3N + H_2O$. Orangegelbe Nadeln, die bei 130° wasserfrei und scharlachrot werden. Explodiert heftig bei 260° (O.). — $Ba(C_8H_8O_3N)_2 + H_2O$. Kanariengelbe Schüppchen (O.).

3.5-Dinitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[4.6-dinitro-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Trinitro-p-xylol und Natriummethylat in Methylalkohol (BLANKSMA, *R.* **24**, 49). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 60°. — Gibt mit Salpeterschwefelsäure 3.5.6-Trinitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol.

x.x-Dinitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, eso-Dinitro-p-xylenol $C_8H_8O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von p-Xylenol-sulfonsäure mit Salpetersäure (KOSTANECKI, *B.* **19**, 2321). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 121°.

3.5.6-Trinitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[3.4.6-trinitro-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_9O_7N_3 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure beim Erhitzen (BLANKSMA, *R.* **24**, 50). — F: 146°. — Gibt mit Schwefelammonium 3-Nitro-2-methoxy-5-amino-1.4-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6).

2-Sulfhydryl-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenylmercaptan, Thio-p-xylenol $C_8H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147). Durch Einw. von Schwefel auf 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumhaloid in Äther, neben 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfid (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 515). — Kp_{760}: 204—205° (T.); Kp: 205° bis 206° (G.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (T.).

Phenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfid, 2.5-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol beim Erhitzen mit dem Bleisalz des Phenylmercaptans (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2324). — Kp_{11}: 171° (korr.). D_4^0: 1,0913; D_4^{15}: 1,0795; D_4^{29}: 1,0677.

p-Tolyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfid, 2.5.4'-Trimethyl-diphenylsulfid $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol beim Erhitzen mit dem

Bleisalz des p-Tolylmercaptans (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2326). — Öl. Erstarrt bei —18°. F: 6°. Kp_{11}: 185° (korr.). D_4^0: (flüssig) 1,0720; D_4^{15}: 1,0606; D_4^{30}: 1,0494.

Benzyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfid $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf die aus 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid und Schwefel entstehende Verbindung in Alkohol (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 30, 32). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 35°. Kp_{15}: 195—200°. Brechungsindex bei 15—83°: T., *A. ch.* [8] **15**, 61.

Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge aus p-Xylol und SO_2Cl_2, neben 2-Chlor-1.4-dimethyl-benzol und dem Chlorid der 1.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2) (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2943). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

[β-Oxy-äthyl]-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon, β-[2.5-Dimethyl-phenylsulfon]-äthylalkohol $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-phenylsulfon] mit Kalilauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 135). — Helles Öl. In Äther löslich.

Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-phenylsulfon], α.β-Bis-[2.5-dimethyl-phenylsulfon]-äthan $C_{18}H_{22}O_4S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) mit Äthylenbromid in Alkohol (TR., B., *J. pr.* [2] **66**, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge 1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) und β-[2.5-Dimethyl-phenylsulfon]-äthylalkohol.

Carboxymethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon, [2.5-Dimethyl-phenylsulfon]-essigsäure $C_{10}H_{12}O_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz der 1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) wird mit Chloressigsäureäthylester in alkoh. Lösung gekocht und das Reaktionsprodukt mit Natronlauge verseift (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 143). — Öl.

Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfid, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefel auf 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther, neben Thio-p-xylenol (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 5, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46—47°.

Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfon, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfon $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-benzol-sulfinsäure-(2) in Eisessig mit feingepulvertem $KMnO_4$ in der Kälte (HILDITCH, *Soc.* **93**, 1527). — Weiße Nadeln. F: 199°.

16. ***1¹-Oxy-1.4-dimethyl-benzol, p-Tolyl-carbinol, p-Tolubenzylalkohol*** $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **124**, 255). Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Toluylaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* **91**, 756). Bei der elektrolytischen Reduktion der p-Toluylsäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2938). — Nadeln. F: 58,5—59,5° (C.), 59° (L.). Kp: 217° (C.), 216° (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C.).

1¹-Äthoxy-1.4-dimethyl-benzol, Äthyl-p-tolubenzyl-äther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.4-dimethyl-benzol und alkoh. Kali (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1745). — Flüssig. Kp_{740}: 203°. D^{17}: 0,9304.

1¹-Acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, Essigsäure-p-tolubenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g 1¹-Brom-1.4-dimethyl-benzol in 50 ccm Eisessig mit einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 250 ccm Eisessig (THIELE, BALHORN, *B.* **37**, 1466). — Kp: 227°. Mit Wasserdampf flüchtig.

3-Nitro-1¹-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd mit Alkohol und Kalilauge (AUWERS, *A.* **344**, 184 Anm.). — Butterartige Masse. Kp_{20}: 185—195°.

Thiocyansäure-p-tolubenzylester, p-Tolubenzylrhodanid $C_9H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.4-dimethyl-benzol und KSCN beim Erhitzen in verd. alkoh. Lösung (STRZELECKA, *C.* **1909** II, 1551). — Glasartig. F: 21,5—22,5°. Löslich in Äther.

17. Derivate eines ***Oxy-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ ***mit unbekannter Stellung der Methylgruppen.***

Brom-oxy-dimethyl-benzol, Bromxylenol $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Syst. No. 667) bei Einw. von PBr_5 (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 116, 128). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 83,5—84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Sodalösung. — Liefert mit Brom ein Tribromxylenol vom Schmelzpunkt 182—183° (S. 499).

Dibrom-oxy-dimethyl-benzol, Dibromxylenol $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin bei Einw. von PBr_5 (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 127). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther; löslich in Kalilauge, unlöslich in Sodalösung. — Mit Brom in Chloroform entsteht ein Tribromxylenol vom Schmelzpunkt 182—183° (s. u.).

Tribrom-oxy-dimethyl-benzol, Tribromxylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Aus dem Bromxylenol vom Schmelzp. 83,5—84° (S. 498) oder aus dem Dibromxylenol vom Schmelzp. 96,5° (s. o.) bei Einw. von Brom (C., LE S., *Soc.* **83**, 128). — F: 182—183°.

Tribrom-oxy-dimethyl-benzol, Tribromxylenol $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von PBr_5 auf Dimethyldihydroresorcin und Behandlung der nach Abscheidung des Mono- bezw. Dibromxylenols resultierenden Flüssigkeit mit Brom (C., LE S., *Soc.* **83**, **116**, 128). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 176—177,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Kalilauge, unlöslich in Sodalösung.

4. Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-1-propyl-benzol, o-Propyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Verschmelzen von 1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (SPICA, *G.* **8**, 418). Bei Einw. von Zink und Blatt-Aluminium auf ein Gemenge von Phenol und Allyljodid (FRANKLAND, TURNER, *Soc.* **43**, 357). — $Kp_{758,5}$: 224,6—226,6° (korr.); D^0: 1,0150; $D^{33,6}$: 0,9370 (SP.).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Propyl-phenol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge (SPICA, *G.* **8**, 418). — Flüssig. $Kp_{757,7}$: 207—209°. D^0: 0,96944; $D^{33,6}$: 0,916772.

Äthyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2-Äthoxy-1-propenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3989). — Öl. Kp_{16}: 99—100°; Kp_{754}: 213°. D_4^{20}: 0,92396. n_D^{20}: 1,494.

1^3-Chlor-2-oxy-1-propyl-benzol, γ-Chlor-α-[2-oxy-phenyl]-propan $C_9H_{11}OCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus schwefelsaurem 1^3-Chlor-2-amino-1-propyl-benzol durch Diazotieren und schwaches Erwärmen der erhaltenen Diazoniumsulfatlösung auf dem Wasserbade (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 854). — Fast geruchloses Öl. Kp_{13}: 150—151°. — Geht bei der Destillation sowie beim Behandeln mit Wasserdampf teilweise, bei der Einw. von Alkalien vollständig in Chroman über.

x.1^1.1^2-Tribrom-2-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{11}OBr_3 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-propenyl-benzol und 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform unter Kühlung (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1189). — Nadeln (aus Alkohol und Petroläther). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat α- oder β-Brom-α-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen, mit einem Überschuß von Natriumäthylat α-[x-Brom-2-methoxy-phenyl]-α-propin.

x.x.1^1.1^2-Tetrabrom-2-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Zufügen von 10 g 2-Methoxy-1-propenyl-benzol zu 14 ccm Brom (H., B., *B.* **36**, 1190). — Würfel (aus Petroläther oder Alkohol). Leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Wasser.

x.1^1.1^1.1^2- oder x-1^1.1^2.1^2-Tetrabrom-2-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α- oder β-Brom-α-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen und Brom in Chloroform unter Kühlung (H., B., *B.* **36**, 1189). — Würfel (aus Petroläther). F: 106—106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

x.x.1^1.1^1.1^2- oder x.x.$1^1$$1^2$.$1^2$-Pentabrom-2-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_9OBr_5 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von α- oder β-Brom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen (H., B., *B.* **36**, 1191). — Dickflüssiges Öl.

2. ***3-Oxy-1-propyl-benzol, m-Propyl-phenol, α-[3-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Leiten von 4-Propyl-brenzcatechin-methylenäther $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 200° (HENRARD, *C.* **1907** II, 1512). Bei der Reduktion von Isosafrol mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1162). Beim Leiten von Isosafrol oder von Safrol mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 200° (H., *C.* **1907** II, 1512). — Flüssig. Kp: 228° (C., S.). Schwer löslich in Wasser (C., S.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend bläulich, die alkoholische grün (C., S.).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Propyl-phenol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1163). — Flüssig. Kp: 212—213° (korr.).

Äthyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des 3-Äthoxy-1-propenyl-benzols mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3989). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{753}: 220—224°; Kp_{15}: 109—110°. D_4^{20}: 0,94558. n_D^{20}: 1,5025.

3. ***4-Oxy-1-propyl-benzol, p-Propyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erbitzen von 4-Methoxy-1-propyl-benzol mit Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor auf 180° (KLAGES, *B.* **32**, 1438). Beim Verschmelzen von 1-Propyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd (SPICA, *G.* **8**, 411). Aus 4-Amino-1-propyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (LOUIS, *B.* **16**, 109). — $Kp_{758,56}$: 230—232,6° (korr.); D^0: 1,0091; $D^{99,8}$: 0,9324 (SPICA); D_4^0: 1,089 (K.).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Propyl-phenol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge (SPICA, *G.* **8**, 413). Durch Reduktion von Anethol (S. 566—568) mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **32**, 1437; ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 196). Beim Leiten von Anethol mit Wasserstoff über fein verteiltes erhitztes Nickel (HENRARD, *C.* **1907 I**, 343). Beim Leiten von Esdragol mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel (HENRARD, *C.* **1907** I, 343) bei 200° (DAUFRESNE, *Bl.* [4] **3**, 334; *A. ch.* [8] **13**, 409). — Öl von anisartigem Geruch. Kp_{728}: 213,5° (korr.) (O., M.); $Kp_{750,18}$: 214—215,5° (SP.); Kp_{760}: 215—216° (korr.) (KL., *B.* **32**, 1437); Kp_{761}: 213,5—214,5° (H.). D^0: 0,96364; $D^{99,6}$: 0,91251 (SP.); D_4^0: 0,956; $D_4^{16,3}$: 0,946 (KL., *B.* **32**, 1437); D^{15}: 0,933 (D.); D_4^{20}: 0,94718 (KL., *B.* **37**, 3987). n_D^{20}: 1,5045 (KL., *B.* **37**, 3987).

Äthyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Äthoxy-1-propenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KL., *B.* **37**, 3990). — Anisartig riechendes Öl, das beim Abkühlen durch feste Kohlensäure und Äther krystallinisch erstarrt. Kp_{13}: 108—110°. D_4^{15}: 0,94.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Propyl-phenol und Acetylchlorid (SPICA, *G.* **8**, 412). — $Kp_{760,156}$: 243—244°. D^0: 1,02904; D^{100}: 0,94229.

$1^1.1^2$-Dichlor-4-methoxy-1-propyl-benzol, α.β-Dichlor-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Anetholdichlorid $C_{10}H_{12}OCl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anethol und 1 Mol.-Gew. Chlor in CCl_4 bei 0° (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). — Nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit.

$1^1.1^2.1^2$-Trichlor-4-methoxy-1-propyl-benzol, α.β.β-Trichlor-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, 4^2-Chlor-anethol-dichlorid[1]) $C_{10}H_{11}OCl_3 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* 4^2-Chlor-anethol (S. 569) wird mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 behandelt (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). — Krystalle. F: 35°.

$1^1.1^2$-Dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, α.β-Dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Anetholdibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer kaltgehaltenen äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anethol mit 1 Mol.-Gew. Brom unter starker Kühlung (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 94). — *Darst.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Anethol in 2—3 Vol. absol. Äther unter starker Kühlung, wobei das Anethol in kleinen Portionen von höchstens 20 g Anwendung findet (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 198). — Nadeln (aus Äther). F: 65° (LAD.), 67° (HE., v. GÜ.). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Äther (LAD.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig α-Brom-4-methoxy-propiophenon (Syst. No. 748) (HE., v. GÜ., *J. pr.* [2] **52**, 199; vgl. HE., GAAB, *B.* **29**, 347; HE., HOLLENBERG, *B.* **29**, 688) und 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon (HOERING, *B.* **38**, 3461). Letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Oxydation von Anetholdibromid mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung (HOE., *B.* **38**, 3461). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf Anetholdibromid entstehen 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon und 3.α-Dibrom-x-nitro-4-methoxy-propiophenon (HOE., *B.* **38**, 3459). Anetholdibromid liefert beim Kochen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von gekörntem Marmor β-Brom-α-oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (HOE., *B.* **38**, 3470). Geht durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge und folgende Destillation mit Wasserdampf in 4-Methoxy-propiophenon über (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **18 I**, 479; vgl. VARENNE, GODEFROY, *C. r.* **140**, 591). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol β-Brom-α-äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (HE., v. GÜ., *J. pr.* [2] **52**, 199; POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 332; vgl. HE., HOL., *B.* **29**, 689). In analoger Weise entsteht mit Methylalkohol β-Brom-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 331). Läßt man auf Anetholdibromid in Alkohol eine 1 At.-Gew. Natrium enthaltende Natriumäthylatlösung einwirken, so erhält man das β-Brom-α-äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan

[1]) Bezifferung des Anethols s. S. 566.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$, das beim Erhitzen einerseits in Alkohol und $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH_3$, andererseits in Äthylbromid und $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ zerfällt (HE., HOL., *B.* **29**, 689). Läßt man auf Anetholdibromid in Alkohol einen Überschuß von Natriumäthylatlösung einwirken, so erhält man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf Zusatz von Wasser den Äther $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_3$, der durch verd. Säuren unter Abspaltung von Alkohol zu dem Keton $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ verseift wird (HE., HOL., *B.* **29**, 687; vgl. WALLACH, POND, *B.* **28**, 2715, 2717). Anetholdibromid gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig β-Brom-α-acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (Syst. No. 557) (HOE., D. R. P. 174496; *C.* **1906** II, 1223). Beim Kochen mit Bleiacetat oder Silberacetat in essigsaurer Lösung entsteht α.β-Diacetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (Syst. No. 580a) oder β-Brom-α-acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (Syst. No. 557), beim Kochen mit Zinkacetat in essigsaurer Lösung entsteht (unter Umlagerung) p-Methoxy-hydratropaaldehyd $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1355).

1².1³-Dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, β.γ-Dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Esdragoldibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Esdragol und Brom in CS_2-Lösung (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 926). — Kp_{18}: 188° bis 192° (Zers.); D^{17}: 1,639 (T., D., *C. r.* **144**, 926). — Liefert bei sukzessiver Einw. von alkoh. Kaliumacetatlösung und von alkoh. Kalilauge unter Umlagerung p-Methoxy-hydratropa-aldehyd (Syst. No. 748) (T., D., *C. r.* **144**, 926; **145**, 629).

1³-Chlor-1¹.1²-dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, β-Chlor-α.β-dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, 4²-Chlor-anethol-dibromid[1]) $C_{10}H_{11}OClBr_2 = CH_3 \cdot CClBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 4²-Chlor-anethol (S. 569) in CCl_4 (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). — Weiße Krystalle. F: 45°.

3.1¹.1²-Tribrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, 2-Brom-anethol-dibromid[1]) $C_{10}H_{11}OBr_3 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Übergießen von Anethol mit Brom (CAHOURS, *A.* **41**, 60; vgl. HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] **51**, 424; POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 333). Beim Eintröpfeln von wenig überschüssigem Brom in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Anethol in 3 Vol. absol. Äther unter Kühlung (HE., GÄ., *J. pr.* [2] **51**, 424; HE., v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 194). — *Darst.*: POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 333. — Trikline Krystalle (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 186). F: 102° (O., M.), 112,5° (HE., GAAB, *B.* **29**, 345). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und CS_2 (HE., GÄ.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbade 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon (HE., GÄ.; HE., HOLLENBERG, *B.* **29**, 686; vgl. WALLACH, POND, *B.* **28**, 2719; HE., GAAB, *B.* **29**, 347) und 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure (HOERING, *B.* **37**, 1546). Beim Kochen der ätherischen Lösung mit Zinkstaub entsteht die Verbindung $(C_{10}H_{11}OBr)_x$ („Bromanisoin") (s. S. 568 bei Anethol) (HE., GÄ.). Liefert beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr im Wasserbade zwei 2.x-Dibrom-anethol-dibromide (S. 502) (HE., v. GÜ.). Zersetzung durch Kochen mit Wasser: HE., v. GÜ. Bromanetholdibromid gibt beim Kochen mit absol. Alkohol unter Abspaltung von 1 Mol. HBr 2.4³-Dibrom-anethol (S. 570) (HE., v. GÜ). vgl. HE., HOL., *B.* **29**, 682, 689; POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 328). Gibt beim Kochen mit einem Überschuß von Natriumäthylatlösung die Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_3$ (HE., HOL., *B.* **29**, 683). Beim Auflösen von Bromanetholdibromid in Anilin entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{18}ONBr$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (HE., v. GÜ.).

3.1².1³-Tribrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, Bromesdragoldibromid $C_{10}H_{11}OBr_3 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Esdragol in absol. Äther mit Brom (HELL, GAAB, *B.* **29**, 344). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62,4°. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht 3.α.β-Tribrom-4-methoxy-propiophenon.

x.x.x-Tribrom-4-oxy-1-propyl-benzol $C_9H_9OBr_3 = C_9H_8Br_3 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brom auf p-Propyl-phenol (KLAGES, *B.* **32**, 1438). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-propyl-benzol $C_9H_8OBr_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Anethol in Brom unter Vermeidung einer Erwärmung; Ausbeute: 35% (HOERING, *B.* **37**, 1549). Bei 3-stdg. Erhitzen von 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol mit einer konz. Lösung von HBr in Eisessig auf 120° (H., *B.* **37**, 1559). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112—113°.

3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, 2.6-Dibrom-anethol-dibromid[1]) $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei schnellem Eintragen von 200° warmem Anethol in Brom, neben 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-propyl-benzol (HOERING, *B.* **37**, 1549). — Krystalle (aus Petroläther). F: 101,5°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien und Säuren. — Wird durch konz. Salpetersäure (D: 1,48) in 3.5.α-Tribrom-4-methoxy-propiophenon über-

---

[1]) Bezifferung des Anethols s. S. 566.

geführt. Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure, sowie bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung oder mit CrO_3 in Eisessig 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure. Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 2.6-Dibrom-4-nitro-anisol. Wird durch siedenden Alkohol nicht verändert, durch siedende Natriumäthylatlösung in 3.5.1²-Tribrom-4-methoxy-1-propenyl-benzol übergeführt.

3.x.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol vom Schmelzpunkt 113—114°, 2.x-Dibrom-anethol-dibromid[1] **vom Schmelzpunkt 113—114°** $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem bei 89° schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Erhitzen von 2-Brom-anethol-dibromid (S. 501) mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100°; aus dem Reaktionsprodukt scheidet sich das bei 113—114° schmelzende Isomere zuerst ab (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 202). — Nadeln (aus Ligroin). F: 113—114° (H., v. G.). Viel schwerer löslich als das bei 89° schmelzende Isomere (s. u.) (H., v. G.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entstehen 3.x.α-Tribrom-4-methoxy-propiophenon (Syst. No. 748), eine bei 85° schmelzende Säure $C_{10}H_8O_4Br_2$ und eine Dibromanissäure (?) (H., v. G.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Äther das 2.x-Dibrom-anethol (S. 570) (H., v. G.). Verhalten gegen Natriumäthylat: H., BAUER, *B.* **36**, 205. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{15}ONBr_2$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (H., v. G.).

3.x.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol vom Schmelzpunkt 89°, 2.x-Dibrom-anethol-dibromid[1] **vom Schmelzpunkt 89°** $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Warzen (aus Ligroin). F: 89°. (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 203). — Liefert bei der Oxydation dieselben Produkte wie das Isomere vom Schmelzpunkt 113—114°.

3.5.1¹.1².1²-Pentabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, 2.6.4²-Tribrom-anethol-dibromid[1] $C_{10}H_9OBr_5 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1²-Tribrom-4-methoxy-1-propenyl-benzol und Brom (HOERING, *B.* **37**, 1553). — Krystalle (aus Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

4. ***1¹-Oxy-1-propyl-benzol, Äthyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-propylalkohol, α-Oxy-α-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd durch Äthylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623) oder Äthylmagnesiumjodid in Äther (KLAGES, *B.* **36**, 621). Aus Benzaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4539). Man setzt Benzaldehyd mit abgekühltem Zinkdiäthyl um und zerlegt nach 9-tägigem Stehen das Reaktionsprodukt mit Wasser (WAGNER, Ж. **16**, 322; *B.* **17** Ref., 317). Aus Benzaldehyd durch Natrium und Quecksilberdiäthyl in absol. Äther im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2721). Aus Äthylphenylketon in wäßr.-alkoh. Lösung mit 5%igem Natriumamalgam (BARRY, *B.* **6**, 1008; ERRERA, *G.* **16**, 320). Durch Reduktion von Äthylphenylketon mit Natrium und Alkohol (K., *B.* **35**, 2251). — Flüssig. Kp_{15}: 108—110° (korr.) (K., *B.* **36**, 621); Kp_{18}: 106° bis 108° (TSCH.); Kp_{33}: 120° (K., *B.* **35**, 2251); Kp_{37}: 143° (W.); Kp: 212° (BA., *J.* **1874**, 535); siedet unter teilweiser Zersetzung bei 219—220° (W.). D_0^0: 1,016; D_0^{20}: 0,994 (W.); D^{15}: 0,99 (BA., *J.* **1874**, 535). — Liefert bei der Oxydation Äthylphenylketon (W.). Liefert bei der Bromierung in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur x.x-Dibrom-1¹-oxy-1-propyl-benzol und ein flüssiges Bromierungsprodukt (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 145). Gibt bei der Einw. von Chlorwasserstoff 1¹-Chlor-1-propyl-benzol (ER., *G.* **16**, 322; vgl. W., Ж. **16**, 324; *B.* **17** Ref., 317).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1¹-Chlor-1-propyl-benzol und Silberacetat (ERRERA, *G.* **16**, 323). — Flüssig. Kp: 227—228° (korr.).

1³-Chlor-1¹-oxy-1-propyl-benzol, γ-Chlor-α-oxy-α-phenyl-propan $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionaldehyd und Phenylmagnesiumbromid (FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1086). — Kp_{20}: 142°.

1²-Brom-1¹-oxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-phenyl-propan $C_9H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 1¹.1²-Dibrom-1-propyl-benzol mit wäßr. Aceton (MAMELI, *G.* **39** II, 160). — Öl. Kp_{45}: 126—129°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol α-Oxy-β-methoxy-α-phenyl-propan.

Acetat $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 1¹.1²-Dibrom-1-propyl-benzol mit Natriumacetat in siedendem Eisessig (HOERING, *B.* **36**, 3472). — Öl. Kp_{11}: 142° bis 145°. $D^{19,5}$: 1,388.

x.x-Dibrom-1¹-oxy-1-propyl-benzol $C_9H_{10}OBr_2$. *B.* Aus Äthylphenylcarbinol und Brom in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

[1]) Bezifferung des Anethols s. S. 566.

1²-Jod-1¹-oxy-1-propyl-benzol, β-Jod-α-oxy-α-phenyl-propan $C_9H_{11}OI = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-α-propylen, Jod und gelbem HgO in wäßr.-äther. Lösung (TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 351; vgl. BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 548). — Geht unter dem Einfluß von gelbem HgO oder $AgNO_3$ in Hydratropaaldehyd über (T.). Liefert mit Dimethylamin die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$ (T.).

5. ***1²-Oxy-1-propyl-benzol, Methyl-benzyl-carbinol, β-Oxy-α-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten, beim Behandeln von Methyl-benzyl-keton in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam (ERRERA, *G.* **16**, 315; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 356). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Paraldehyd (TI., DELANGE, *C. r.* **137**, 575). Aus Styroloxyd und Methylmagnesiumbromid (TI., FOURNEAU, *C. r.* **146**, 699). — Flüssig. Kp: 212—213° (T., *A. ch.* [8] **10**, 356), 214,5—215,5° (E.).

1³-Chlor-1²-oxy-1-propyl-benzol, γ-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propan $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1229; RIEDEL, D. R. P. 183361; *C.* **1907** I, 1607). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Flüssig. Kp_{28}: 153—154° (R.); Kp_{27}: 153—154°; Kp: 254—257°; D°: 1,172; schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heißem Wasser (F., T.). Färbt sich an der Luft (F., T.). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Benzoesäure und Benzaldehyd neben Chloracetaldehyd bezw. Chloressigsäure (F., T.). Wird durch heiße wäßr. Kalilauge in das Oxyd $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\langle{O \atop CH_2}$ übergeführt (F., T.). Gibt mit trockner Oxalsäure den Ameisensäureester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot CH_2Cl$, mit Essigsäureanhydrid den Essigsäureester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$ (F., T.). Mit Dimethylamin entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (F., T.).

Äthyläther $C_{11}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und α.β-Dichlor-diäthyläther (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4998). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{9,5}$: 125—126°. — Wird bei längerem Kochen mit methylalkoholischer 20%-iger Natronlauge nur wenig angegriffen.

Formiat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1³-Chlor-1²-oxy-1-propyl-benzol durch wasserfreie Oxalsäure (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1230). — Kp: ca. 250°. D°: 1,203.

Acetat $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1³-Chlor-1²-oxy-1-propyl-benzol durch Essigsäureanhydrid (F., T., *Bl.* [4] 1, 1230). — Kp_{15}: 147—148°. D°: 1,162°. — Liefert beim Erhitzen mit Bleiacetat in Essigsäure β.γ-Bis-acetoxy-α-phenyl-propan.

6. ***1³-Oxy-1-propyl-benzol, γ-Phenyl-propylalkohol, γ-Oxy-α-phenyl-propan, Hydrozimtalkohol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Zimtsäure gebunden im flüssigen Storax (v. MILLER, *A.* **188**, 202; vgl. FITTIG, RÜGHEIMER, *A.* **172**, 127). Im Balsam des Liquidambar styraciflum L. (amerikanischen Storax, sweet gum) (v. MILLER, *Ar.* **220**, 651). An Zimtsäure gebunden in der Sumatrabenzoe (TSCHIRCH, LÜDY, *Ar.* **231**, 55). An Zimtsäure gebunden im weißen Perubalsam von Honduras (THOMS, BILTZ, *C.* **1904** II, 1047; HELLSTRÖM, *Ar.* **243**, 235). — *B.* Durch Erhitzen von Äthylalkohol mit Natriumbenzylat im geschlossenen Rohr auf 220—230° (GUERBET, *C. r.* **146**, 300; *Bl.* [4] **3**, 503; *C.* **1908** II, 866). Bei der Reduktion von Zimtalkohol in Wasser mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade (FITTIG, RÜGHEIMER, *A.* 172, 123; HATTON, HODGKINSON, *Soc.* **39**, 319). Aus 1 Mol.-Gew. Zimtalkohol und 1 Mol.-Gew. Natriumammonium in Gegenwart von verflüssigtem Ammoniak bei —80°, neben etwas α-Phenyl-α-propylen (CHABLAY, *C. r.* **143**, 829). Durch Erhitzen von Zimtsäureäthylester mit Natrium und absol. Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 328; *Bl.* [3] **31**, 1209; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Aus Benzylacetessigester mit Natrium und Alkohol (BOU., BL., D. R. P. **164**294; *C.* **1905** II, 1701). — *Darst.* aus flüssigem Storax: v. MILLER, *A.* **188**, 189, 190, 202. Zur Reinigung des aus natürlichen Harzen gewonnenen Phenylpropylalkohols erhitzt man mit Ameisensäure, entfernt den verharzten Zimtalkohol und verseift den Ameisensäureester (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 116091; *C.* **1901** I, 69). — Dickes Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen durch feste Kohlensäure (CHAB.). Kp_{12}: 119° (SCH. & Co.); Kp_{12}: 120° (BOU., BL., D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701); Kp_{750}: 236—237° (CHAB.); Kp: 235° (F., R.). D^{15}: 1,007 (SCH. & Co.). D^{18}: 1,007 (CHAB.); D^{18}: 1,008 (F., R.); D_4^{20}: 1,0079 (BRÜHL, *A.* **200**, 191). In Wasser etwas löslich, in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther, Eisessig (F., R.). n_α^{20}: **1,53101**; n_D^{20}: **1,53565**; n_γ^{20}: **1,55829** (BR.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Hydrozimtsäure (F., R.).

Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[γ-brom-propyl]-äther und Brombenzol in Äther mit Natrium (NOYES, *Am.* **19**, 777).

Bei 1—2-stdg. Kochen von 1³-Chlor-1-propyl-benzol mit konz. alkoh. Kali (ERRERA, *G.* 16, 314). — Flüssig. Kp: 220—222° (korr.) (E.), 224° (korr.) (N.). D_{15}^{15}: 0,924 (N.).

Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-äther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ bei 100°, neben Phenol und Benzylalkohol (GRIGNARD, *C. r.* 138, 1049). — Kp_{11}: 171—172°. — Geht beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr in 1³-Brom-1-propyl-benzol über.

Bis-[γ-phenyl-propyl]-äther $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 1³-Jod-1-propyl-benzol mit trocknem Alkali im Kupferkolben, neben Kohlenwasserstoffen (AGEJEWA, Ж. 37, 663; *C.* 1905 II, 1017). — Kp_{19}: 220—222°. D_4^0: 1,008; D_4^{17}: 0,9949. — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° im geschlossenen Rohr in 1³-Jod-1-propyl-benzol über.

[γ-Phenyl-propyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylalkohol und Acetylchlorid (FITTIG, RÜGHEIMER, *A.* 172, 128). — Flüssig. Kp: 244—245°.

1¹.1²-Dibrom-1³-oxy-1-propyl-benzol, α.β-Dibrom-γ-oxy-α-phenyl-propan, Zimtalkoholdibromid $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Zimtalkohol in $CHCl_3$ (GRIMAUX, *Bl.* [2] 20, 120). — Tafeln oder Nadeln (aus Äther). F: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Gegenwart von etwas Silberacetat in α.β.γ-Trioxy-α-phenyl-propan über.

Acetat $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtalkoholdibromid und Acetylchlorid (GRIMAUX, *Bl.* [2] 20, 121). — Schiefe Prismen (aus Äther). F: 85—86°.

7. ***2-Oxy-1-isopropyl-benzol, o-Oxy-cumol, o-Isopropyl-phenol, β-[2-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Verschmelzen von 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (SPICA, *G.* 9, 442; 10, 247; *J.* 1879, 760; 1880, 663). Man diazotiert 2-Amino-1-isopropyl-benzol in verd. Schwefelsäure durch salpetrige Säure oder in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung durch Eis und läßt die erhaltene Lösung zur Zersetzung der Diazoniumverbindung bei gewöhnlicher Temperatur stehen (FILETI, *G.* 16, 114). Durch Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure auf 2-Methoxy-1-isopropyl-benzol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 316). — Öl, das beim Abkühlen durch eine Kältemischung krystallinisch erstarrt (F.). F: 15—16° (F.). $Kp_{732,5}$: 212—212,5° (korr.) (F.). D_4^0: 1,01243; D_4^{100}: 0,92765 (F.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid vorübergehend violett, dann grün und schließlich unter Zersetzung rötlich (F.).

Methyl-[2-isopropyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-1-isopropyl-benzol mit CH_3I und methylalkoholischem Kali (FILETI, *G.* 16, 116). Durch Reduktion von 2-Methoxy-1-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 596; *Bl.* [4] 3, 316). — Flüssig. Kp_{751}: 198—199° (korr.) (F.). D^0: 0,9655; D^{16}: 0,9532; n_D^{16}: 1,50891 (B., T., *Bl.* [4] 3, 316).

Äthyl-[2-isopropyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Flüssig. $Kp_{763,2}$: 208,6—209,6° (korr.); D_4^0: 0,94438; D_4^{100}: 0,85913 (FILETI, *G.* 16, 117). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Äthoxy-benzoesäure (SPICA, *G.* 9, 443).

2-Isopropyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schmilzt 12 g 2-Oxy-1-isopropyl-benzol mit 20 g Chloressigsäure und fügt dann allmählich 50 g Natronlauge (D: 1,53) hinzu (FILETI, *G.* 16, 129). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Bis-[2-isopropyl-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{23}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O]_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Tris-[2-isopropyl-phenyl]-phosphats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (FILETI, *G.* 16, 130). — $Ba(C_{18}H_{22}O_4P)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tris-[2-isopropyl-phenyl]-phosphat $C_{27}H_{33}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O]_3PO$. *B.* Neben 2-Brom-1-isopropyl-benzol, beim Behandeln von 2-Oxy-1-isopropyl-benzol mit PBr_5 (FILETI, *G.* 16, 130). — Flüssig. Kp_{280}: 375—380°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

5-Brom-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 12 g Brom in 24 g Eisessig in eine eiskalte Lösung von 10 g 2-Oxy-1-isopropyl-benzol in 30 g Eisessig (FILETI, *G.* 16, 117). — Nadeln. F: 47—49°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol usw.

Methyläther $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-1-isopropyl-benzol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 110° (FILETI, *G.* 16, 118). — Flüssig. $Kp_{740,1}$: 250,4—251,4° (korr.) (F.). — Liefert beim Behandeln mit verd. Salpetersäure 3.5-Dibrom-2-methoxy-benzoesäure und eine 5-Brom-x-nitro-2-methoxy-benzoesäure (PERATONER, *G.* 16, 421).

3.5-Dibrom-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von 2-Oxy-1-isopropyl-benzol oder von 5-Brom-2-oxy-1-isopropyl-benzol in Eisessig (FILETI, *G.* 16, 119). — Bleibt bei —30° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — Liefert mit Salpetersäure in Eisessig 3-Brom-5-nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol.

Methyläther $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 278—280° (FILETI, *G.* 16, 120). — Liefert mit verd. Salpetersäure 3.5-Dibrom-2-methoxy-benzoesäure (PERATONER, *G.* 16, 423).

3-Nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Neben 5-Nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol beim allmählichen Vermischen der eiskalten Lösungen von 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-1-isopropyl-benzol in 3 Tln. Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, verdünnt mit dem dreifachen Gewichte Eisessig; man fällt mit Wasser und destilliert das Öl im Dampfstrome, wobei das 3-Nitroderivat allein überdestilliert (FILETI, *G.* 16, 121). — Gelbes Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

5-Nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* siehe oben bei dem 3-Nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol. — Nadeln (aus Wasser). F: 86°; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (FILETI, *G.* 16, 121). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (F.).

5-Brom-3-nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{10}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-1-isopropyl-benzol und HNO_3 in Eisessig (FILETI, *G.* 16, 123). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 33°. Sehr leicht löslich in Alkohol usw.

3-Brom-5-nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{10}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-1-isopropyl-benzol und Brom in Eisessig (FILETI, *G.* 16, 124). Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-1-isopropyl-benzol und HNO_3 in Eisessig (F.). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 87—88°. Mit Wasserdampf flüchtig.

8. ***3-Oxy-1-isopropyl-benzol, m-Oxy-cumol, m-Isopropyl-phenol, β-[3-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Methoxy-1-isopropyl-benzol und HI (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 317). Aus 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure (Syst. No. 1074) und konz. Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Krystalle. F: 26°; Kp: 228° (korr.); in Wasser spurenweise löslich (J.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ sehr schwach blau; die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt (J.).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methoxy-1-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 596; *Bl.* [4] 3, 317). — Kp: 210—211°; D^0: 0,9624 (B., T., *Bl.* [4] 3, 317).

9. ***4-Oxy-1-isopropyl-benzol, p-Oxy-cumol, p-Isopropyl-phenol, β-[4-Oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Verschmelzen von 1-Isopropyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd (PATERNÒ, SPICA, *G.* 6, 535; *J.* 1876, 455). Aus 4-Methoxy-1-isopropyl-benzol und HI (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 318). Aus 4-Äthoxy-1-isopropyl-benzol und HI (B., T., *C. r.* 141, 596; *Bl.* [4] 3, 321). Beim Erhitzen von 6-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure mit konz. Salzsäure auf 180° (JESURUN, *B.* 19, 1416). Beim Verschmelzen von 1 Tl. β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan mit 8 Tln. Kaliumhydroxyd (DIANIN, Ж. 23, 533). — Nadeln. F: 61° (P., SP.). $Kp_{758,18}$: 228,2—229,2° (korr.) (P., SP.). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine schwach bläuliche Färbung, in alkoh. Lösung eine grüne (J.).

Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-1-isopropyl-benzol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (PATERNÒ, SPICA, *G.* 6, 536; *J.* 1876, 455). Durch Reduktion von 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* 37, 3996; BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 596; *Bl.* [4] 3, 318). — Flüssig. $Kp_{758,04}$: 212—213° (korr.) (P., SP.); Kp_{756}: 212—213°; Kp_{19}: 95—96° (KL.). D^0: 0,962 (P., SP.); D^0: 0,9631; D^{17}_4: 0,94952 (KL.); D^0: 0,9638; D^{16}: 0,9518 (B., T., *Bl.* [4] 3, 318). n_D^{16}: 1,5088 (B., T., *Bl.* [4] 3, 318). n_D^{17}: 1,5045 (KL.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Anissäure (P., SP.).

Äthyl-[4-isopropyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Äthoxy-1-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 596; *Bl.* [4] 3, 321). — Flüssig. $Kp_{757,71}$: 219,7—220,7° (korr.) (SPICA, *G.* 9, 443;

J. **1879**, 760). D^0: 0,94377; D^{100}: 0,86369 (Sp.); D^0: 0,9464; D^{33}: 0,9286; n_D^{24}: 1,4974 (B., T., *Bl.* [4] **3**, 321). — Chromsäuremischung oxydiert zu p-Äthoxy-benzoesäure (Sp.).

[4-Isopropyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_{15}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-1-isopropyl-benzol, Natriumäthylat und Chloracetaldehyd-diäthylacetal (Stoermer, *A.* **312**, 276, **304**). — Flüssig. Kp: 287—288° (unkorr.).

[4-Isopropyl-phenoxy]-acetaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättrige Krystalle. F: 127—128° (Stoermer, *A.* **312**, 305).

[4-Isopropyl-phenoxy]-acetaldehyd-thiosemicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Nadeln. F: 95° (Stoermer, *A.* **312**, 305).

[4-Isopropyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-1-isopropyl-benzol mit Acetylchlorid (Paternò, Spica, *G.* **6**, 536). — Flüssig. $Kp_{756,27}$: 244—244,5°. D^0: 1,026.

[4-Isopropyl-phenoxy]-essigsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-1-isopropyl-benzol, Chloressigsäure und Natronlauge (Spica, *G.* **10**, 248; *J.* **1880**, 663). — Nadeln (aus Wasser). F: 81°. Gibt mit Lösungen von $HgCl_2$, $AuCl_3$ und $PtCl_4$ Niederschläge. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Nadeln. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. — $Pb(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

3-Chlor-4-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_{11}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-1-isopropyl-benzol und SO_2Cl_2 (Peratoner, Vitale, *G.* **28** I, 218). — Kp_{760}: 230—232°.

Methyläther $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. $Kp_{759,4}$: 246,7—248,7°. Kann zu 3-Chlor-anissäure oxydiert werden (P., V., *G.* **28** I, 218).

2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_6OBr_6 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (Zincke, *A.* **349**, 72). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 115—116°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Benzin. — Geht in Äther bei der Einw. von Natriumacetatlösung oder in Aceton auf Zusatz von Wasser in die Verbindung $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CH}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHBr_2}$ (Syst. No. 640) über. Mit Essigsäureanhydrid entsteht in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das normale Acetat (s. u.); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht daneben auch α-Brom-β-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-phenyl]-α-propylen (S. 573).

Acetat $C_{11}H_8O_2Br_6 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in der Kälte (Zincke, *A.* **349**, 74). — Tafeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 133° bis 134°. Ziemlich leicht löslich in der Hitze in Eisessig, Alkohol, Benzol. — Liefert mit Alkalien in der Kälte $\alpha.\alpha$-Dibrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen (S. 574).

2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol $C_9H_5OBr_7 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan mit Brom ohne Lösungsmittel bei 100° (Zincke, Grüters, *A.* **343**, 88). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 182—183° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther. Liefert mit Aceton und Wasser die Verbindung $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHBr_2}$ (Syst. No. 640). Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur das normale Acetat (s. u.); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht daneben auch das α-Brom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-phenyl]-α-propylen (S. 573).

Acetat $C_{11}H_7O_2Br_7 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in der Kälte (Z., Gr., *A.* **343**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in Alkalien. — Liefert bei der Verseifung $\alpha.\alpha$-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen (S. 574).

Bis-[4-isopropyl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Diisopropyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{22}O_2S = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Isopropylbenzol und SO_2Cl_2 (Töhl, Eberhard, *B.* **26**, 2945). Aus Isopropylbenzol und SO_3 (Genvresse, *Bl.* [3] **11**, 513). — Sechsseitige Blättchen. F: 109—110° (T., E.), 96° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin (T., E.).

10. ***1¹-Oxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-phenyl-carbinol, β-Oxy-β-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von Phenylmagnesiumbromid mit Aceton in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Eiswasser (Tissier, Grignard, *C. r.* **132**, 1184). In ähnlicher Weise aus Methylmagnesiumjodid und

Benzoesäure (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* **1906** I, 719), benzoesaurem Natrium (B. & Co., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720), Benzoesäuremethylester (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 476), Benzoesäureäthylester (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **97**, 671), Benzoesäureanhydrid (TIS., G., *C. r.* **132**, 685), Benzoylchlorid (TIS., *G.*, *C. r.* **132**, 684), Acetophenon (G., *C. r.* **130**, 1323; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 471; KLAGES, *B.* **35**, 2637). Durch gemäßigte Oxydation von Cumol mit CrO_3 oder $KMnO_4$ in Eisessig in geringer Ausbeute (BOEDTKER, *Bl.* [3] **25**, 846). — *Darst.* Man übergießt 5 g Magnesiumspäne mit 32 g CH_3I, die im doppelten Vol. trocknen Äthers gelöst sind, gibt, sobald sich alles Magnesium gelöst hat, unter Kühlung 12 g Acetophenon in kleinen Anteilen hinzu und zersetzt das Produkt nach 2-stdg. Stehen mit Eiswasser; Ausbeute: 10 g (K., *B.* **35**, 2637; vgl. K., *B.* **35**, 3507 Anm.). — Prismen. F: 23° (TIS., G., *C. r.* **132**, 685; G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 471), 35—37° (P., M.). Kp_8: 91° (G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 471); Kp_{10}: 89° bis 90° (TIS., G., *C. r.* **132**, 685); Kp_{18}: 93—94°; Kp: 202° (K., *B.* **35**, 2637); Kp_{14}: 114—115° (P., M.); Kp_{16}: 86—88° (B.); Kp: 215—220° (teilweise Zers.) (B.). $D_4^{15,5}$: 0,9724 (K., *B.* **35**, 2637); D^{20}: 1,0177 (B.). $n_D^{25,5}$: 1,5314 (B.). — Geht leicht unter Abspaltung von 1 H_2O in Isopropenylbenzol über, so beim Destillieren größerer Mengen unter gewöhnlichem Druck, glatter beim Überleiten über fein verteiltes, auf 250° erhitztes Kupfer (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 153), beim Kochen mit saurem schwefelsaurem Kalium (P., M.), beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid auf 100° (K., *B.* **35**, 2640), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder entwässerter Oxalsäure (TIF., *C. r.* **134**, 846; *A. ch.* [8] **10**, 154). Beim Erwärmen mit sirupöser Phosphorsäure auf 120° entsteht β.ε-Diphenyl-β-hexylen (?) (Bd. V, S. 651) (K., *B.* **35**, 2636).

Verbindung $C_{13}H_{21}O_2IMg = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Acetophenon, CH_3I und Magnesium in Äther (KLAGES, *B.* **35**, 2636). Krystallinisch. Liefert mit Säuren Dimethyl-phenyl-carbinol. — Verbindung $C_9H_{17}ON_2IMg = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot Mg \cdot NH_2 + NH_4I$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{13}H_{21}O_2IMg$ (s. o.) und trocknem NH_3 (K., *B.* **35**, 3506). Krystallinisch. Wird von Wasser in Isopropenylbenzol, NH_4I, NH_3 und $Mg(OH)_2$ zersetzt.

1²-Chlor-1¹-oxy-1-isopropyl-benzol, α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan $C_9H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloraceton und $C_6H_5 \cdot MgBr$ in Äther (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 775; *A. ch.* [8] 10, 176). Aus ω-Chlor-acetophenon und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther (T., *A. ch.* [8] 10, 179). Aus Isopropenylbenzol durch eine wäßr. Lösung von HOCl bei 0° (T., *C. r.* **134**, 775; *A. ch.* [8] 10, 182). — Kp_{16}: 130—132° (T., *C. r.* **134**, 775); Kp_{21}: 123—126° (T., *A. ch.* [8] 10, 183); Kp_{23}: 129—130° (T., *A. ch.* [8] 10, 179). D^0: 1,22 (T., *C. r.* **134**, 775), 1,17 (T., *A. ch.* [8] 10, 179). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Chlor-β-phenyl-α-propylen über (T., *C. r.* **134**, 775). Die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen des α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propans mit Oxalsäure (T., *A. ch.* [8] 10, 180). α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan wird von Natriumamalgam zu Dimethyl-phenyl-carbinol reduziert (T., *A. ch.* [8] 10, 181). Bei der Einw. von Natrium in Äther entstehen Isopropenylbenzol, asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyd und Dimethyl-phenyl-carbinol (T., *A. ch.* [8] 10, 180). Methyl-phenyl-äthylenoxyd entsteht ferner beim Kochen von α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan mit wäßr. Kalilauge (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] 10, 180, 191) oder bei der Einw. von Natriumäthylatlösung (KLAGES, *B.* **38**, 1969). Erhitzt man α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan mit Dimethylamin in Alkohol oder Benzol im geschlossenen Rohr, so entsteht α-Dimethylamino-β-oxy-β-phenyl-propan (FOURNEAU, *C. r.* **139**, 767; T., *A. ch.* [8] 10, 181); in analoger Weise entsteht mit Diäthylamin α-Diäthylamino-β-oxy-β-phenyl-propan (T., *A. ch.* [8] 10, 181).

1².1²'-Dichlor-1¹-oxy-1-isopropyl-benzol, α.γ-Dichlor-β-oxy-β-phenyl-propan $C_9H_{10}OCl_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2Cl)_2 \cdot OH$. *B.* Aus symm. Dichloraceton und Methylmagnesiumbromid in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 168941; *C.* **1906** I, 1471). — Kp_{22}: 162°.

1²-Brom-1¹-oxy-1-isopropyl-benzol, α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propan $C_9H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromaceton und Phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 186). Bei der Einw. von unterbromiger Säure in Wasser auf Isopropenylbenzol (T., *A. ch.* [8] 10, 185). — Ölige, sich rasch gelb färbende Flüssigkeit. Kp_{19}: 141°. D^0: 1,413. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark.

1²-Jod-1¹-oxy-1-isopropyl-benzol, α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propan $C_9H_{11}OI = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2I$. *B.* Beim Hinzufügen von gelbem Quecksilberoxyd und Jod zu einer äther. Lösung von Isopropenylbenzol (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 186). — Läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren (T., *Bl.* [4] **1**, 1211 Anm. 3). Zersetzt sich auch in geringem Maße bei der Destillation mit Wasserdampf (T., *A. ch.* [8] 10, 187). Gibt mit Zink und Essigsäure Isopropenylbenzol (T., *A. ch.* [8] 10, 188). Gibt in äther. Lösung mit festem Kaliumhydroxyd oder beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyd (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] 10, 188). Wird in äther. Lösung durch Behandeln mit einer konz. wäßr. Silbernitratlösung oder langsamer durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd unter Abspaltung von HI und Umlagerung in Phenylaceton

verwandelt (T., *A. ch.* [8] **10**, 188, 355). Gibt in Benzol mit Dimethylamin das α-Dimethylamino-β-oxy-β-phenyl-propan, mit Diäthylamin α-Diäthylamino-β-oxy-β-phenyl-propan (T., *A. ch.* [8] **10**, 190).

β-[4-Nitro-phenylsulfon]-β-phenyl-propan $C_{15}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon mit CH_3I und alkoh. Natronlauge (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2270). — F: 169°.

11. ***1²-Oxy-1-isopropyl-benzol, β-Phenyl-propylalkohol, α-Oxy-β-phenyl-propan, Hydratropaalkohol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man reduziert den Hydratropaaldehyd mit Zink und Essigsäure und verseift das dabei entstehende Acetat (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 352). — Kp_{14}: 113—114°. D⁰: 1,017.

α-Phenylsulfon-β-phenyl-propan $C_{15}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Isopropenylbenzol mit Thiophenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure eine Woche stehen und oxydiert das entstandene Sulfid in Chloroform mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 652). — Blättchen (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Wasser.

α-Benzylsulfon-β-phenyl-propan $C_{16}H_{18}O_2S = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Isopropenylbenzol mit Benzylmercaptan in Eisessig + konz. Schwefelsäure eine Woche stehen und oxydiert das entstandene Sulfid in Chloroform mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* **38**, 652). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163°.

12. ***2²-Oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, β-o-Tolyl-äthylalkohol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Chlor-äthylalkohol und 2 Mol.-Gew. o-Tolylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 29). Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Tolylessigsäure (KLING, *C.* **1908 II**, 1863). — Flüssig. Kp: 243—243,5° (korr.) (K.); Kp_{740}: 237—239° (korr.) (G.); Kp_{14}: 119—120° (G.). D⁰: 1,02; D_4^{18}: 1,0095 (G.); D_4^{20}: 1,0159 (K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin (K.). n_D: 1,5214 (K.), 1,53472 (G.).

13. ***3²-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, β-m-Tolyl-äthylalkohol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus m-Tolylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen in Äther (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] **5**, 486). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Tolylessigsäure (KLING, *C.* **1908 II**, 1863). — Flüssig. Kp_{10}: 112—113° (C.); Kp: 242,5—243° (korr.); D_4^{20}: 1,0127; n_D: 1,5231 (K.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isophthalsäure (C.).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{18}: 115—116° (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] **5**, 487).

14. ***2 oder 3-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, 2-Methyl-5-äthyl-phenol oder 5-Methyl-2-äthyl-phenol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verschmelzen von α-1-Methyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure (Syst. No. 1523) mit Kali (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 892). — Flüssig. $Kp_{756,6}$: 225,5—226,5° (korr.). D^{15}: 0,9967.

15. ***3 oder 2-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, 5-Methyl-2-äthyl-phenol oder 2-Methyl-5-äthyl-phenol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verschmelzen von β-1-Methyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure (Syst. No. 1523) mit Kali (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 893). — Flüssig. $Kp_{759,4}$: 219,8—220,8° (korr.).

16. ***4¹-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, Methyl-p-tolyl-carbinol, α-p-Tolyl-äthylalkohol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol; Ausbeute: 60% (KLAGES, *B.* **35**, 2247; KL., KEIL, *B.* **36**, 1635). — Dickes Öl. Kp_{756}: 219° (KL., KE.); Kp_{19}: 120°; $D_4^{15,5}$: 0,9668 (KL.). — Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 4¹-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol bei 0° entsteht glatt 4¹-Chlor-1-methyl-4-äthyl-benzol (KL.).

4².4².4²-Trichlor-4¹-oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, Trichlormethyl-p-tolyl-carbinol $C_9H_9OCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (DINESMANN, *C. r.* **141**, 202). — F: 63—64°. $Kp_{13,5}$: 154—156°. — Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Trichlormethyl-p-tolyl-keton, das von unverändertem Carbinol nicht getrennt wurde; dieses Reaktionsgemisch zersetzt sich beim Behandeln mit Alkali unter Bildung von Chloroform und p-Toluylsäure.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. F: 107—108° (DINESMANN, *C. r.* 141, 202).

17. ***4²-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, β-p-Tolyl-äthylalkohol*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Chlor-äthylalkohol und 2 Mol.-Gew. p-Tolylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* 141, 45; *A. ch.* [8] 10, 30; D. R. P. 164883; *C.* 1905 II, 1751). Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Tolylacetaldehyd oder p-Tolylessigsäure (KLING, *C.* 1908 I, 952; II, 1863). — Flüssig. Kp: 244,5—245° (korr.) (K.); Kp_{13}: 115—115° (G.). D^0: 1,0119; D_4^{15}: 1,0028 (G.); D_4^{20}: 1,0177 (K.). n_D: 1,5271 (K.), 1,52985 (G.).

18. ***2-Oxy-1-methyl-x-äthyl-benzol, 2-Methyl-x-äthyl-phenol*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit Äthylalkohol auf 180° bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (BAYER & Co., D. R. P. 61575; *Frdl.* 3, 870). — Öl. Kp: 220°.

19. ***5-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 3.4.5-Trimethyl-phenol, Hemellitenol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der 1.2.3-Trimethylbenzol-sulfonsäure-(5) mit KOH (JACOBSEN, *B.* 19, 2518). — Nadeln. F: 81°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

4.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzol $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Man suspendiert 2 g 5.2¹-Dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol in 10 ccm Chloroform und fügt 14,2 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform, die 3 g Brom in 10 ccm enthält, hinzu (AUWERS, *A.* 344, 271). — Blättchen (aus Eisessig); Nadeln (aus Benzol). F: 140—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther; unlöslich in wäßr. Alkalien (A., *A.* 344, 272). — Gibt mit Diisoamylamin in Äther Diisoamyl-[3.5-dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-amin und mit Piperidin in Äther 4.6-Dibrom-5-oxy-2¹-piperidino-1.2.3-trimethyl-benzol (A., *A.* 344, 190).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 4.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *A.* 344, 274). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 151—153°. — Liefert mit Anilin die Verbindung $(CH_3)_2(C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.

20. ***5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-phenol, Pseudocumenol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung bei den von „Pseudocumenol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

2^1 CH_3 (1); 4^1 CH_3 (4); —OH (5, Ring 1–6); 5^1 CH_3

— *B.* Beim Verschmelzen von 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (REUTER, *B.* 11, 29). Aus Pseudocumidin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 885; AUWERS, *B.* 17, 2976; AU., MARWEDEL, *B.* 28, 2902). Aus dem sauren 1.2.4-Trimethyl-benzol-diazoniumsulfat-(5) in verd. schwefelsaurer Lösung im Sonnenlicht (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* 91, 55).

Nadeln. F: 70° (AU., MAR., *B.* 28, 2902), 71—72° (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 234), Kp: 230—231° (AU., MAR., *B.* 28, 2902), 234—235° (W., HEUS., *A.* 243, 234). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig (LIEB., K., *B.* 17, 885). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (REUTER, *B.* 11, 29). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1191,45 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 319). — Pseudocumenol nimmt Ammoniakgas auf und wird dabei zunächst flüssig und dann wieder fest; die Menge des aufgenommenen Ammoniaks beträgt 1 Mol.-Gew. (HANTZSCH, *B.* 40, 3799). Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniakgas durch festes Pseudocumenol: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 48, 315. Salzbildung mit Ammoniak in Äther, Benzol oder Toluol: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 242, 2725; HANTZSCH, *B.* 40, 3798.

Pseudocumenol wird durch Kaliumdichromat in Eisessig zu Dipseudocumenol (Syst. No. 553) oxydiert (AUWERS, *B.* 17, 2982; 29, 1104). Die gleiche Verbindung entsteht auch aus Pseudocumenol bei der Einw. von Eisenchlorid, verd. roter Salpetersäure, salpetriger Säure oder Chlor (AU., *B.* 18, 2560; 29, 1105). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen 2.4.5-Trimethyl-chinol $OC<\substack{C(CH_3):CH \\ CH:C(CH_3)}>C<\substack{CH_3 \\ OH}$ (Syst. No. 741), Dipseudocumenol und andere Produkte (BAMBERGER, *B.* 36, 2037). Pseudocumenol gibt mit roter rauchender Salpetersäure (AUWERS, *B.* 17, 2979) oder mit reiner konz. Salpetersäure Nitro-trimethyl-chinitrol $C_9H_{10}O_5N_2$ (S. 510) (AUWERS, *B.* 29, 1105). Läßt man auf eine Lösung von Pseudocumenol in Eisessig unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom einwirken, so bildet sich vorwiegend 6-Brom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (vgl. AUWERS, EBCKLENTZ, *A.* 302, 121); arbeitet man in der Wärme, so entsteht bei weiterem Bromzusatz zunächst 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethylbenzol, dem bei wachsendem Bromüberschuß mehr und mehr 3.5.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-

trimethyl-benzol beigemengt wird (AU., MARWEDEL, *B.* **28**, 2902; vgl. REUTER, *B.* **11**, 29; AU., *B.* **18**, 2657). Bei der Einw. eines großen Überschusses von Brom in wenig Eisessig erhält man als Hauptprodukt 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol; daneben entstehen in geringen Mengen Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan (Syst. No. 563), 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (S. 496) und eine Verbindung $C_{11}H_{13}O_2Br$ (s. u.) (AU., *B.* **28**, 2889; **32**, 17, 3590; *A.* **301**, 258; **356**, 133; AU., MAR., *B.* **28**, 2902; AU., HOF, *B.* **29**, 1119). Pseudocumenol liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1073) (REU., *B.* **11**, 30; vgl. JACOBSEN, *B.* **12**, 435). Gibt beim Erhitzen mit 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol 3'.5'-Dibrom-6.4'-dioxy-2.3.5-trimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 563) (AU., RIETZ, *B.* **38**, 3307). Liefert mit Chloroform und Natronlauge 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzaldehyd (Syst. No. 748) und 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 620) (AU., *B.* **17**, 2977; AU., WINTERNITZ, *B.* **35**, 465; AU., KEIL, *B.* **35**, 4209). Gibt bei der Einw. von Formaldehydlösung in Gegenwart von frisch gelöschtem, in Wasser aufgeschlämmtem Kalk bei 50° 4.3¹-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (MANASSE, *B.* **35**, 3844), mit Formaldehyd in wäßr. Alkohol in Gegenwart von HCl 6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 363). Liefert mit Formaldehyd in Piperidin in wäßr. Alkohol 4-Oxy-3¹-piperidino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $(CH_3)_3^{1.2.5}C_6H(OH)^4(CH_2\cdot NC_5H_{10})^3$ (AU., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 288).

Die Lösungen des Pseudocumenols werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt (REUTER, *B.* **11**, 29).

Verbindung $C_{11}H_{13}O_2Br$. *B.* Findet sich nach der Einw. von Brom auf Pseudocumenol in Eisessig in den Mutterlaugen von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AUWERS, HOF, *B.* **29**, 1119). — Nadeln (aus Chloroform + wenig Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Alkalien. Wird beim Kochen mit alkoh. Natronlauge nicht verändert.

Nitro-trimethyl-chinitrol aus Pseudocumenol $C_9H_{10}O_5N_2$. Konstitution: $OC<\begin{matrix}C(NO_2):C(CH_3)\\C(CH_3)=\!=\!=CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$ oder $OC<\begin{matrix}C(NO_2):C(CH_3)\\C(CH_3)=\!=\!=CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\O\cdot NO\end{matrix}$ (AUWERS, *B.* **29**, 1106; **35**, 452, 456). — *B.* Beim Eintragen von Pseudocumenol in die 6-fache Menge roter rauchender Salpetersäure (AU., *B.* **17**, 2979). Aus Pseudocumenol durch konz. Salpetersäure (AU., *B.* **29**, 1105). Beim Eintragen von 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzoesäure in ein Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und konz. Salpetersäure (KROHN, *B.* **21**, 885). — Tafeln und Prismen (aus Äther). F: 81,5° (AU., *B.* **29**, 1107). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ (AU., *B.* **17**, 2979). Löst sich in wäßr. Alkalien unter Zersetzung (AU., *B.* **17**, 2979). — Schon beim Erwärmen mit Wasser auf 40° wird salpetrige Säure abgespalten (AU., *B.* **17**, 2980). Dampft man die alkoh. Lösung zum Sirup ein und destilliert dann mit Wasserdampf, so erhält man 6-Nitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., *B.* **18**, 2658; **29**, 1106). Die gleiche Verbindung entsteht beim Verreiben des Chinitrols mit gelbem Schwefelammonium (AU., *B.* **29**, 1107). Bei der Einw. von Ammoniak auf das in Alkohol oder Äther gelöste Chinitrol oder beim Leiten von trocknem Ammoniak über das feste Chinitrol unter Vermeidung starker Erwärmung entsteht vorwiegend 3.6-Dinitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol neben etwas 6-Nitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Harzen AU., *B.* **17**, 2981; **18**, 2659; vgl. AU., *B.* **29**, 1105).

Methyl-pseudocumyl-äther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert schwefelsaures Pseudocumidin mit KNO_2 in Gegenwart von Methylalkohol, verjagt den Alkohol und destilliert mit Wasserdampf (HOFMANN, *B.* **17**, 1918). — Flüssig. Kp: 213—214° (H.), 209—211° (AUWERS, *B.* **18**, 2657).

Äthyl-pseudocumyl-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert schwefelsaures Pseudocumidin in wäßr. Suspension mit salpetriger Säure und kocht das Diazoniumsulfat mit 99%igem Alkohol unter dem Druck einer 200 mm hohen Quecksilbersäule (HALLER, *B.* **17**, 1887). Man diazotiert schwefelsaures Pseudocumidin mit KNO_2 in Gegenwart von Alkohol, verjagt den Alkohol und destilliert mit Wasserdampf (HOFMANN, *B.* **17**, 1917). — Flüssig. Kp: 223—224° (Ho.), 212—213° (HA.).

Isoamyl-pseudocumyl-äther $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylalkohol und Pseudocumoldiazoniumsulfat (HOFMANN, *B.* **17**, 1919). — Flüssig. Kp: 265—266°.

Benzyl-pseudocumyl-äther $C_{16}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pseudocumenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **357**, 93). — (Prismen (aus Alkohol). F: 45°. Leicht löslich. Durch alkoh. Natronlauge nicht spaltbar.

Pseudocumenoxyacetaldehydhydrat $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des Pseudocumenoxyacetaldehyd-diäthylacetals (S. 511) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1710). — Nadeln (aus Wasser). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser. Riecht intensiv nach Citronen.

Pseudocumenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{15}H_{24}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudocumenol, Chloracetal und Natriumäthylat (STOERMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1710). — Gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 290°. D: 0,9886. — Gibt bei der Einw. von $ZnCl_2$ in Eisessiglösung 4.5.7-Trimethyl-cumaron.

Pseudocumenoxyacetaldoxim $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 110° (ST., SCH., *B.* **30**, 1710).

α-Pseudocumenoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudocumenol, α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal und Natriumäthylatlösung bei 210° (STOERMER, *A.* **312**, 306). — Flüssig. Kp_{16}: 159—160°.

α-Pseudocumenoxy-propionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des aus Pseudocumenol und Natriumäthylat im Ölbade darstellbaren Natrium-pseudocumenolats mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 160—170°; man verseift den Ester mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **33**, 1274). — Tafeln (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{20}: 147—149° (B., *B.* **33**, 1274).

Methylphosphinsäure-di-pseudocumylester $C_{19}H_{25}O_3P = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot O]_2P(O) \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Phosphorigsäure-tri-pseudocumylester mit CH_3I im Wasserbade und behandelt das erhaltene Additionsprodukt mit wäßr. Natronlauge (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Krystalle (aus Äther). F: 79—90°.

Phosphorigsäure-tri-pseudocumylester, Tripseudocumylphosphit $C_{27}H_{33}O_3P = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot O]_3P$. Dicke Flüssigkeit. Kp_{16}: 270—274°. D^{17}: 1,097 (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Beim Erhitzen mit CH_3I entsteht ein dickflüssiges Additionsprodukt.

6-Brom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-pseudocumenol $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_3C_6HBr \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 111, 121. — *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Pseudocumenol in Eisessig unter Kühlung (REUTER, *B.* **11**, 29; AU., MARWEDEL, *B.* **26**, 2902). Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Reduktion mit Zink und starker Salzsäure (AU., E., *A.* **302**, 121). Aus 6-Brom-1.2.4-trimethyl-benzol-diazoniumsulfat-(5) in verd. Schwefelsäure im Sonnenlicht (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 32° (R.; AU., M.). Siedet bei etwa 250° unter teilweiser Zersetzung (R.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (AU., *B.* **18**, 2657).

2¹-Chlor-6-brom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4¹-Chlor-6-brom-pseudocumenol $C_9H_{10}OClBr = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6HBr \cdot OH$. *B.* Aus dem 6-Brom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Methylalkohol, durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 125). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—74°. Unlöslich in Alkalien.

3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. eines Überschusses von Brom auf Pseudocumenol (REUTER, *B.* **11**, 30) in der Wärme (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **26**, 2902). Bei mehrstündigem Stehen einer mit Zink und konz. Bromwasserstoffsäure versetzten äther. Lösung von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 513—515) (AU., AVERY, *B.* **28**, 2922). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Eisessig + wenig Wasser). F: 149—150° (R.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Äther und Chloroform (AU., *B.* **18**, 2657). — Wird durch feuchtes Brom in 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol übergeführt (AU., ANSELMINO, *B.* **32**, 3592). Gibt bei der Einw. von eiskalter rauchender oder konz. reiner Salpetersäure Dibrom-trimethyl-chinitrol $C_9H_9O_3NBr_2$ (s. u.) (AU., *B.* **29**, 1107; vgl. ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 157). Kocht man 3.6-Dibrom-pseudocumenol mit mäßig verd. Salpetersäure (1: 2) bis zur Beendigung der Stickoxydentwicklung, so erhält man (unter intermediärer Bildung des Dibrom-trimethyl-chinitrols) das 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinol $OC{<}\begin{matrix}CBr:C(CH_3)\\C(CH_3):CBr\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ (AU., *B.* **30**, 747, 757; vgl. ZINCKE, *B.* **26**, 3125; *J. pr.* [2] **56**, 157).

Dibrom-trimethyl-chinitrol aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_9O_3NBr_2 = \begin{matrix}CH_3\\O_2N\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C(CH_3):CBr\\CBr:C(CH_3)\end{matrix}{>}CO$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol in Benzol durch NO_2 (AUWERS, *B.* **35**, 456). Bei allmählichem Eintragen von 3.6-Dibrom-pseudocumenol in eiskalte rauchende oder konz. reine Salpetersäure; man läßt 1 Stde. stehen (AU., *B.* **29**, 1107). — Tafeln oder Blättchen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 102—103° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroin; unlöslich in Alkalien

(Au., *B.* **29**, 1107). — Verwandelt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, z. B. Eisessig auf Temperaturen oberhalb 100° in das 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinol (Au., *B.* **30**, 747, 757; vgl. Zincke, *J. pr.* [2] **56**, 157).

3.6-Dibrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-pseudocumyl]-äther $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-pseudocumyl-äther und Brom (Auwers, *B.* **16**, 2657). Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol, CH_3I und Kalilauge (Au., *B.* **18**, 2657). — Nadeln (aus Eisessig). F: 96° (Au., *B.* **16**, 2657; vgl. dagegen *B.* **29**, 1105 Anm. 1). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol (Au., *B.* **16**, 2657).

3.6-Dibrom-5-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-pseudocumyl]-äther $C_{11}H_{14}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol, Natriumäthylat und C_2H_5I in Alkohol (Anselmino, *B.* **35**, 150). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 55—56°. — Gibt mit feuchtem Brom glatt 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol.

3.6-Dibrom-5-benzyloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Benzyl-[3.6-dibrom-pseudocumyl]-äther $C_{16}H_{16}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol, Benzylchlorid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (Auwers, *A.* **357**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich. — Ist durch alkoh. Natronlauge nicht spaltbar.

3.6-Dibrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-pseudocumyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol durch Acetanhydrid (Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3302). Durch Reduktion von 3.6.2¹-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig mit Zinkstaub (A., T., W.). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 80,5—81°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6.1¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6.5¹-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_2Br)(CH_3)_2C_6HBr\cdot OH$. *B.* Aus 5.1¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol in essigsaurer Lösung durch 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (Auwers, Maas, *B.* **32**, 3474). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther. — Zersetzt sich mit verd. wäßr. Alkali unter Braunfärbung und tauscht das Bromatom der Seitenkette erst beim Kochen mit Alkoholen, wäßr. Aceton oder Natriumacetat aus.

6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6.4¹-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr.OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **34**, 4256. — *B.* Aus dem 5.2¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (10 g in 60 ccm Chloroform suspendiert) mit Brom (10,5 g in 32 ccm Chloroform) in kleinen Portionen unter Eiskühlung, neben einem in kaltem Äther unlöslichen, hochschmelzenden Nebenprodukt (A., *B.* **30**, 753; A., Ercklentz, *A.* **302**, 119). — Nadeln (aus Eisessig). Wird an der Luft allmählich, bei höherer Temperatur rasch porzellanartig (A., *B.* **30**, 753; A., E.). F: 81° (A., *B.* **30**, 753; A., E.). Im allgemeinen leicht löslich, schwer löslich in kaltem Eisessig und kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (A., E.). — Gibt in äther. Lösung bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure 6-Brom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., *B.* **30**, 754; A., E.). Liefert mit Brom 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., *B.* **30**, 754; A., E.). Gibt mit siedendem wäßr. Aceton Bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $[(CH_3)_2C_6HBr(OH)\cdot CH_2]_2O$ (A., E.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in siedendem Eisessig 6-Brom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., E.). Liefert in Benzol mit wäßr. Methylaminlösung Methyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin; eine analoge Verbindung entsteht mit Benzylamin (A., Kipke, *A.* **344**, 199). Gibt in Äther mit Diisoamylamin das Diisoamyl-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (A., K.). Geht in Benzol mit Anilin in 6-Brom-5-oxy-2¹-anilino-1.2.4-trimethyl-benzol und mit Piperidin in 6-Brom-5-oxy-2¹-piperidino-1.2.4-trimethyl-benzol über (A., E.). Liefert mit Pyridin [3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid, welches durch wäßr. Alkalien in Bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan übergeführt wird (A., *B.* **36**, 1889).

Acetat $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr.O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Kochen mit 1,5 Tln. Essigsäureanhydrid (Auwers, *B.* **30**, 750; A., Ercklentz, *A.* **302**, 128). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 92—93°. Schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Alkohol und Eisessig in der Kälte, sonst leicht in organischen Mitteln.

Isobutyrat $C_{13}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Isobuttersäureanhydrid bei 135° (A., *B.* **30**, 750; A., E., *A.* **302**, 129). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91°.

6.4¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6.2¹-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr\cdot OH$. *B.* Aus dem 5.4¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (5 g in 40 ccm Eisessig) durch Zutröpfeln einer Mischung von 2 ccm Brom und 8 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen (Auwers, van de Rovaart, *A.* **302**, 106). — *Darst.* Aus 3 g 5.4¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, suspendiert in 30 ccm Äther, mit 2 ccm Brom in 10 ccm

Chloroform (ANSELMINO, *B.* 35, 797). — Nadeln (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 66—67° (AU., V. D. R.). Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Alkalien (AU., V. D. R.). — Geht durch Alkohol in eine alkalilösliche Substanz über (AU., D. V. R.). Gibt in Benzol mit Methylamin Methyl-bis-[5-brom-6-oxy-3.4-dimethyl-benzyl]-amin (AU., KIPKE, *A.* 344, 195); ein analoges Produkt entsteht mit Benzylamin (AU., K.). Liefert mit Piperidin in Benzol 6-Brom-5-oxy-4¹-piperidino-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., K.).

1¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 5¹-Chlor-3.6-dibrom-pseudocumenol $C_9H_9OClBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.1¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol in siedendem Eisessig durch Chlorwasserstoff (ANSELMINO, *B.* 35, 146). — Nadeln. F: 99—100°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Ist gegen Alkalien unbeständig.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2ClBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (ANSELMINO, *B.* 35, 146). — Nadeln. F: 94—95°.

2¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4¹-Chlor-3.6-dibrom-pseudocumenol $C_9H_9OClBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6Br_2 . OH$. *B.* Beim Behandeln des 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols oder eines seiner Alkyläther in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Suspension mit Chlorwasserstoff (AUWERS, BAUM, *B.* 29, 2340). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig mit konz. wäßr. Salzsäure oder mit Chlorwasserstoffgas (A., HOF, *B.* 29, 1118). Aus Methyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $(CH_3 \cdot O \cdot CH_2)(CH_3)_2C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° (A., TRAUN, WELDE, *B.* 32, 3302). — Nadeln (aus Eisessig oder Ligroin). F: 110—111° (A., B.). — Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak Tris-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (A., H.).

Methyläther $C_{10}H_{11}OClBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die siedende Eisessiglösung des 3.6-Dibrom-5.2¹-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzols (AUWERS, REICHEL, *A.* 334, 302). — Nadeln (aus Eisessig). F: 116—117°. Leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2ClBr_2 = (CH_3)_2(CH_2Cl)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 2¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* 32, 3302). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 150—150,5°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und kaltem Eisessig, leicht in Benzol.

3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.5¹-Tribrom-pseudocumenol, alkalilösliches Tribrompseudocumenol $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: AUWERS, *B.* 32, 3447; AU., ANSELMINO, *B.* 35, 131. — *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.1¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in essigsaurer Lösung durch HBr bei Wasserbadtemperatur (AU., *B.* 32, 22; AU., MAAS, *B.* 32, 3469). — Nadeln (aus Ligroin). F: 128° (AU., *B.* 32, 22). Schwer löslich in kaltem Eisessig, Ligroin und Petroläther, mäßig in kaltem Alkohol (AU., M.). — Kleine Mengen des 3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols lassen sich mit sehr verd. wäßr.-alkoh. Alkalien für einen Augenblick in Lösung bringen; die Lösung scheidet dann ein amorphes Zersetzungsprodukt aus (AUWERS, MAAS, *B.* 32, 3469). Gewöhnliche verd. Laugen nehmen das Tribromid nicht auf, sondern zersetzen es unter sofort eintretender Braunfärbung (AU., M.). — Wird in äther. Lösung durch Zink und konz. Salzsäure, sowie beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure zu 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol reduziert (AU., M.). Gibt beim Kochen mit wäßr. Aceton 3.6-Dibrom-5.1¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., *B.* 32, 24; AU., M.). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol 3.6-Dibrom-5-oxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., *B.* 32, 23); analog entsteht mit Alkohol die entsprechende Äthoxyverbindung (AU., *B.* 32, 3471). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.6.1¹-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., *B.* 32, 23; AU., M.). Beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig entsteht 3.6-Dibrom-5-oxy-1¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., *B.* 32, 23; AU., M.). Gibt mit Piperidin in absol. Äther 3.6-Dibrom-5-oxy-1¹-piperidino-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., KIPKE, *A.* 344, 198).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Acetanhydrid (AU., *B.* 32, 23; AU., MAAS, *B.* 32, 3469). Aus 3.6-Dibrom-5.1¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HBr in der Kälte (AU.; AU., M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 105—106° (AU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther (AU., M.).

3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.4¹-Tribrom-pseudocumenol, alkaliunlösliches Tribrompseudocumenol $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* 30, 744; 32, 2985; 34, 4256; 39, 3160. — *B.* Neben anderen Produkten bei schnellem Hinzufügen eines Gemisches von 8 ccm Brom und 2 ccm Eisessig zu 2 g mit 1 ccm Eisessig angefeuchtetem Pseudocumenol (AU., *B.* 28, 2888; AU., MARWEDEL, *B.* 28, 2902). Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Einw. von Brom (AU.,

B. **30**, 754; Au., Ecklentz, *A.* 302, 120). Aus 3.6-Dibrom-5.2-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Methylalkohol, Alkohol oder Eisessig mittels HBr (Au., Baum, *B.* **29**, 2340, 2341). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol oder der entsprechenden Äthoxy-Verbindung in alkoh. Lösung mittels HBr (Au., Baum, *B.* 29, 2341). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in heißem Eisessig mittels HBr (Au., Hof, *B.* **29**, 1119). — Nadeln (aus Eisessig). F: 125—126° (Au., Mar.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin (Au., Mar.). Wird von wäßr. Alkalien in der Kälte bei kurzem Stehen nicht angegriffen (Au., Mar.; vgl. Au., *B.* **28**, 2889). — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure und Eisessig 3.6.4¹-Tribrom-2.4.5-trimethyl-chinol $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$ (Auwers, Ebner, *B.* **32**, 3440, 3454; vgl. Au., Sigel, *B.* **35**, 425) und 3.6-Dibrom-p-xylochinon (Au., Sigel, *B.* **35**, 434). 3.6.4¹-Tribrom-2.4.5-trimethyl-chinol entsteht auch bei der Einw. von NO_2 auf eine Benzollösung des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Au., Sig., *B.* **35**, 434). Bei der Reduktion von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Äther mit Zink und konz. Bromwasserstoffsäure entsteht als Hauptprodukt 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Avery, *B.* **28**, 2923), bei der Reduktion mit Zink und siedendem Eisessig als Hauptprodukt 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, daneben 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und geringe Mengen einer bei 270—272° schmelzenden Verbindung (Au., Av., *B.* **28**, 2922). 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol gibt mit 10%iger Sodalösung Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan und eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (?) (S. 515) (Au., Hof, *B.* **29**, 1116; Au., *A.* **356**, 133). Dieselbe Verbindung $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (?) entsteht auch mit Triäthylamin in Benzol (Au., Hof; vgl. auch Au., *A.* **334**, 266). 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol gibt beim Kochen mit wäßr. Aceton 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Av., *B.* **28**, 2915). Scheidet aus KI in essigsaurer Lösung kein Jod ab (Au., *A.* **301**, 226). Gibt mit feuchtem Silberoxyd eine Verbindung $C_9H_{10}O_2Br_2$ (S. 515) (Au., Hof). Beim Zusammenbringen der benzolischen Lösung mit (etwas Krystallwasser enthaltendem) Fluorsilber entsteht Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (Stephani, *B.* **34**, 4288). Läßt man 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Benzol mit Silbernitrit stehen, so bildet sich 3.6-Dibrom-2¹-nitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., *B.* **29**, 1108). Bei der Einw. von Na_2S in Wasser entsteht Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid (Au., Baum, *B.* **29**, 2346). Schüttelt man die Benzollösung des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit konz. wäßr. Ammoniak, so erhält man Tris-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Hof; Au., Kipke, *A.* **344**, 205). Leitet man trocknes Ammoniak in die Benzollösung des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols, so wird bei kurzer Einwirkung gleichfalls Tris-[dibrom-oxy-dimethyl-benzyl]-amin, bei mehrstündigem Einleiten 3.6-Dibrom-2¹-amino-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol erhalten (Au., Hof). Beim Kochen des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Methylalkohol entsteht Methyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (Au., Mar.). Beim Kochen mit Eisessig und Wasser entstehen im wesentlichen 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther und 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Av., *B.* **28**, 2917, 2919; vgl. Au., Traun, Welde, *B.* **32**, 3297). Beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig entsteht 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Av., *B.* **26**, 2919; vgl. Au., Traun, Welde, *B.* **32**, 3297). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.6.2¹-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol neben einem unscharf unterhalb 100° schmelzenden Produkt (Au., *B.* **30**, 744; Au., Sheldon, *A.* **301**, 268; Stephani, *B.* 34, 4288). Die Einw. von Rhodankalium in siedendem Aceton führt zu [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-rhodanid (Au., Schumann, *B.* **34**, 4276). 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol gibt beim Schütteln seiner Benzollösung mit 33%igem wäßr. Methylamin Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Hof; Au., Kipke). Analoge Verbindungen entstehen mit Äthylamin (Au., Hof; Au., K.) und mit Benzylamin (Au., K.). Die Reaktion mit Diäthylamin in Benzol führt zu Diäthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Hof; Au., K.). Eine analoge Verbindung entsteht mit Diisoamylamin (Au., K.). Mit Anilin in Benzol entsteht 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-anilino-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Mar., *B.* **28**, 2905). Analog verläuft die Reaktion mit o-, m-, p-Toluidin, 4-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 3-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 5-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-1.4-dimethyl-benzol, Pseudocumidin (Au., Dombrowski, *A.* 344, 293), α-Naphthylamin (Au., K.) und β-Naphthylamin (Au., Senter, *B.* **29**, 1120). Bei der Reaktion mit 2-Amino-1.3-dimethyl-benzol in Äther entsteht [2.6-Dimethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin und reichlich [2.6-Dimethyl-phenyl]-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Dom.). Mit Monomethylanilin in Benzol entsteht Methyl-phenyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Sent.; Au., K.). Die Reaktion mit Dimethylanilin in Benzol führt zu [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-[4-dimethyl-amino-phenyl]-methan (Au., Av.; Au., Jacob, *A.* **334**, 287). Eine analoge Verbindung ent-

steht mit Diäthylanilin (Au., Sent.; Au., Wehr, *A.* 334, 317). Mit Piperidin in Benzol entsteht 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-piperidino-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Mar., *B.* 28, 2907; Au., K.). Mit Pyridin in Benzol entsteht [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid (Au., Av.; Au., K.) und mit Chinolin [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-chinoliniumbromid (Au., Sent.; Au., K.).

Verbindung $C_9H_{10}O_2Br_2$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen eines innigen Gemenges aus 3.6.2^1-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, überschüssigem Ag_2O und wenig Wasser (Auwers, Hof, *B.* 29, 1116). — Amorphes Pulver (aus Benzol). F: 240—245°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin; spielend leicht löslich in Alkalien.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (?). *B.* Durch Vermischen von 3.6.2^1-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Triäthylamin in Benzol (Auwers, Hof, *B.* 29, 1115). Entsteht als Nebenprodukt aus derselben Tribromverbindung und Soda (A., H.). — Dunkelbraune Nadeln (aus Anilin). F: ca. 230°. Schwer löslich in Alkohol usw. Unlöslich in kalter verd. Natronlauge.

3.6.2^1-Tribrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6.4^1-tribrom-pseudocumyl]-äther $C_{10}H_{11}OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HBr in die siedende Eisessiglösung des 3.6-Dibrom-5.2^1-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Auwers, Reichel, *A.* 334, 302). — Nadeln (aus Eisessig). F: 122—124°; leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (A., R.). — Gibt mit Methylamin in Benzol Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Kipke, *A.* 344, 223). Liefert mit Pyridin in Benzol [3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid (Au., K.).

3.6.2^1-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6.4^1-Tribrom-pseudocumyl]-acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 20 g 3.6.2^1-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit 25 ccm Essigsäureanhydrid (Auwers, *B.* 30, 745; Au., Sheldon, *A.* 301, 268; vgl. auch Stephani, *B.* 34, 4288). Aus dem 3.6-Dibrom-2^1-methoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HBr (Au., Traun, Welde, *B.* 32, 3302). Beim Kochen des bromwasserstoffsauren Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amins mit Essigsäureanhydrid (Au., Kipke, *A.* 344, 208); in gleicher Weise auch aus bromwasserstoffsaurem Diäthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., K.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 161° (Au.; Au., Sh.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin (Au., Sh.). — Gibt in siedendem Aceton mit $AgNO_2$ 3.6-Dibrom-2^1-nitro-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, neben [3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-nitrit (Au., Schumann, *B.* 34, 4267). Bei der Einw. von $AgNO_3$ in siedendem Aceton entsteht [3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-nitrat (Au., Sch.). 3.6.2^1-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol wird beim andauernden Kochen mit Alkohol allmählich, rascher beim Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° in 3.6-Dibrom-2^1-äthoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol übergeführt (Au., Sh.). Gibt mit alkoh. Natronlauge (2 oder mehr Mol.-Gew.) in gelinder Wärme 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, mit siedender Natriumäthylatlösung (äquimolekulare Menge) [3.6-Dibrom-4^1-äthoxy-2.4.5-trimethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Au., Sh.; Au., T., W., *B.* 32, 3317, 3324). Gibt in siedendem absol. Alkohol mit Cyankalium, in möglichst wenig verd. Alkohol gelöst, [3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-cyanid $(CH_3)_2(CH_2 \cdot CN)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ neben [3.6-Dibrom-4^1-cyan-2.4.5-trimethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $(CH_3)_2(CH_2 \cdot CN)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Au., Sch.). Wird in siedendem Eisessig durch Natriumacetat (Au.; Au., Sh.) oder in Benzol durch Silberacetat in 3.6-Dibrom-5.2^1-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol übergeführt (Au., Sh.). Gibt mit Diisoamylamin in warmem Benzol 3.6-Dibrom-5-acetoxy-2^1-diisoamylamino-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Kipke, *A.* 344, 225), analog mit Anilin 3.6-Dibrom-5-acetoxy-2^1-anilino-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Sh.).

3.6.2^1-Tribrom-5-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6.4^1-Tribrom-pseudocumyl]-isobutyrat $C_{13}H_{15}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6.$2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Isobuttersäureanhydrid bei 145° (Auwers, Sheldon, *A.* 301, 280). — Nadeln (aus Petroläther vom Kp: 35—70°). F: 113°. Leicht löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroläther.

3.6.4^1-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.2^1-Tribrom-pseudocumenol $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 6.4^1-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Anselmino, *B.* 35, 797). — Nadeln (aus Eisessig und Ligroin). F: 119,5°. Ist etwas löslicher als das 3.6.1^1- und das 3.6.2^1-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol. Ist in Alkalien unlöslich. — Wird in äther. Lösung beim Zusatz von konz. Salzsäure und Zinn zu 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol reduziert. Geht bei der Einw. von feuchtem Brom in 3.5.6.1^1-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol über. Gibt mit KI in essigsaurer Lösung 3.6-Dibrom-4^1-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol. Gibt beim Kochen mit

Methylalkohol 3.6-Dibrom-5-oxy-4¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol. Liefert in heißer essigsaurer Lösung mit Zinkstaub 3.6-Dibrom-5-oxy-4¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3.6.1¹.2¹-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.4¹.5¹-Tetrabrom-pseudocumenol $C_9H_8OBr_4 = (CH_3)(CH_2Br)_2C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6.5¹-Tribrom-pseudocumenol durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 133). Aus 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HBr bei Wasserbadtemperatur (AU., EBNER, *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151—152°; leicht löslich in Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin; unlöslich in wäßr. Alkali (AU., E.). — Bei der Einw. von Methylalkohol wird zunächst das Brom der zum Hydroxyl paraständigen CH_2Br-Gruppe, dann das der metaständigen gegen $O \cdot CH_3$ ausgetauscht (AU., E.).

Acetat $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = (CH_3)(CH_2Br)_2C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.6.4¹.5¹-Tetrabrom-pseudocumenol mit Acetanhydrid (AU., E., *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Ligroin). F: 132—133°.

3.6.2¹.4¹-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.2¹.4¹-Tetrabrom-pseudocumenol $C_9H_8OBr_4 = (CH_3)(CH_2Br)_2C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von HBr auf 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹.4¹-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Syst. No. 580a) in Eisessig (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 135, 142). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Eisessig.

3.6.1¹.2¹.4¹-Pentabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6.2¹.4¹.5¹-Pentabrom-pseudocumenol $C_9H_7OBr_5 = (CH_2Br)_3C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol und Brom im geschlossenen Rohr bei 130° (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 141). Aus 3.6.5¹-Tribrom-pseudocumenol und Brom bei 100° (AU., AN.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 174°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig, unlöslich in Ligroin und Methylalkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Gibt in äther. Lösung mit Zink und Salzsäure 3.6-Dibrom-pseudocumenol. Geht beim Kochen mit Methylalkohol in 3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-2¹.4¹-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol über.

3.6-Dibrom-1¹-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-5¹-jod-pseudocumenol $C_9H_9OBr_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6.5¹-Tribrom-pseudocumenol in absol. Alkohol durch eine konz. wäßr. Lösung von KI (ANSELMINO, *B.* **35**, 145). — Nadeln (aus Ligroin). F: 153—154°. Ist gegen Alkalien wenig beständig.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin (ANSELMINO, *B.* **35**, 145).

3.6-Dibrom-2¹-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4¹-jod-pseudocumenol $C_9H_9OBr_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von HI in die heiße Lösung des 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzols in Eisessig (AUWERS, HOF, *B.* **29**, 1118). — Nadeln. F: 134—136°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

Methyläther $C_{10}H_{11}OBr_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3.6-Dibrom-5.2¹-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HI (AUWERS, REICHEL, *A.* **334**, 303). — Krystalle (aus Eisessig). F: 114—115°.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2¹-methoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HI (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3303). Aus 3.6-Dibrom-5.2¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig durch HI (AU., T., W.). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Ligroin, leicht in Benzol. — Geht beim Behandeln mit Ag_2O in acetonisch-wäßr. Lösung in das 3.6-Dibrom-2¹-oxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, beim Kochen mit Ag_2O in benzolischer Lösung dagegen in Bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther über.

3.6-Dibrom-4¹-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-2¹-jod-pseudocumenol $C_9H_9OBr_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung des 3.6.2¹-Tribrom-pseudocumenols mit KI in konz. essigsaurer Lösung (ANSELMINO, *B.* **35**, 798). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 124°.

6-Nitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Nitro-pseudocumenol $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **29**, 1106. — *B.* Aus dem durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Pseudocumenol entstehenden Nitro-trimethyl-chinitrol (S. 510) durch Eindampfen der alkoh. Lösung und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf (AU., *B.* **18**, 2658) oder durch Verreiben mit gelbem Schwefelammonium (AU., *B.* **29**, 1107). — Rotgelbe Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 48° (AU., *B.* **18**, 2658; **29**, 1107). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich (AU., *B.* **18**, 2658). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit verd. Salpetersäure wieder das Nitro-trimethyl-chinitrol (AU., *B.* **18**, 2658).

Methyläther $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)C_6H(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-pseudocumenol, Kalilauge und CH_3I (AUWERS, *B.* **18**, 2659; **29**, 1105 Anm. 1). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 41—42°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

3.6-Dibrom-2¹-nitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4¹-nitro-pseudocumenol, [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-nitromethan $C_9H_9O_3NBr_2 = (CH_3)_2(O_2N\cdot CH_2)C_6Br_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **34**, 4256. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 g 3.6.4¹-Tribrom-pseudocumenol in Benzol mit 0,5 g $AgNO_2$ (AU., *B.* **29**, 1108). — *Darst.* Man verreibt die gepulverte Acetylverbindung (s. u.) mit einer 9%igen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, bis nahezu alles gelöst ist, verdünnt dann mit viel Wasser und filtriert in gekühlte verd. Essigsäure oder Salzsäure; im ersten Falle wird die stabile, im zweiten die labile Form erhalten (AU., SCHUMANN, *B.* **34**, 4268).

a) Stabile Form $C_9H_9O_3NBr_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. Tafeln von rhombischer Form (AU., SCH.). F: 135° (Zers.) (AU., SCH.). — HBr greift in der Kälte nicht an, bei Wasserbadtemp. entsteht 3.6.4¹-Tribrom-pseudocumenol (AU., SCH.). Bei längerem Stehen mit wäßr. Alkali entsteht Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan (AU., *B.* **29**, 1108; AU., SCH.; vgl. AU., *A.* **356**, 133). Wird von wasserhaltigem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Siedetemperatur schneller in 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol übergeführt (AU., SCH.). Wird von methylalkoholischer Natriummethylatlösung unverändert gelöst (AU., SCH.). Eisessig und verd. Essigsäure sind bis etwa 60° ohne Einw., bei höheren Temperaturen erfolgt langsame Zersetzung unter Bildung von Stickoxyden (AU., SCH.). Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht 3.6-Dibrom-2¹-nitro-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., SCH.).

b) Labile Form $C_9H_9O_3NBr_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH:NO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH{-}N\cdot OH$ (über O). Weiße Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 110°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich in kaltem Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — Lagert sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder in Berührung mit Lösungsmitteln in die stabile Form um. Löst sich in wäßr. Alkalien und in Sodalösung. Bei längerer Einw. wäßr. Alkalien entsteht Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan. In alkoh. Natriummethylat ist die Verbindung ohne Veränderung löslich (AU., SCH.).

3.6-Dibrom-2¹-nitro-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-4¹-nitro-pseudocumyl]-acetat $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = (CH_3)_2(O_2N\cdot CH_2)C_6Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 3.6.4¹-Tribrom-pseudocumenols und $AgNO_2$ in Acetonlösung auf dem Wasserbade (AU., SCH., *B.* **34**, 4268). — Nadeln. F: 155—156°. Ziemlich löslich in Benzol, Xylol und Eisessig, sonst schwer löslich. — Gibt mit 9%igem methylalkoholischem Natriummethylat unter Kühlung 3.6-Dibrom-4¹-nitro-pseudocumenol, beim Digerieren mit Natriummethylat 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3.6-Dinitro-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dinitro-pseudocumenol $C_9H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Pseudocumenol entstehenden Nitro-trimethyl-chinitrol (S. 510) durch alkoh. Ammoniak (AUWERS, *B.* **17**, 2981) oder in äther. Lösung durch Einleiten von Ammoniak oder besser beim Leiten von Ammoniak über das gepulverte Produkt (AU., *B.* **18**, 2659; **29**, 1105 Anm. 1). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Unzersetzt löslich in wäßr. Alkalien mit tiefroter Farbe.

5-Sulfhydryl-1.2.4-trimethyl-benzol, Thiopseudocumenol, Pseudocumylmercaptan $C_9H_{12}S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SH$. *B.* Durch Behandlung von Pseudocumol mit S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamiertem Aluminium und Destillation des Reaktionsprodukts (COHEN, SKIRROW, *Soc.* **75**, 891). Aus 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (RADLOFF, *B.* **11**, 32). — Rechtwinklige Blättchen (aus Alkohol). F: 85° (R.), 87—90° (C., S.). — $Hg(S\cdot C_9H_{11})_2$. Nadeln (aus Alkohol) (R.).

Dipseudocumylsulfid $C_{18}H_{22}S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot S\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamiertem Aluminium, neben Pseudocumylmercaptan (COHEN, SKIRROW, *Soc.* **75**, 892). — Nadeln. F: 110—111°.

Äthylen-bis-pseudocumylsulfon, α.β-Bis-pseudocumylsulfon-äthan $C_{20}H_{26}O_4S_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5) durch Äthylenbromid in siedendem Alkohol (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°.

Pseudocumylsulfon-essigsäure $C_{11}H_{14}O_4S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5) mit Chloressigester in

alkoh. Lösung auf dem Wasserbade und verseift den erhaltenen Ester (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 143). — Krystallkörner. F: 62°. — $NaC_{11}H_{13}O_4S$.

Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril $C_{11}H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5) durch Chloracetonitril (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] 71, 242). — Nadeln. F: 110—111° (T., V.). — Gibt mit p-Oxybenzaldehyd 4-Oxy-α-pseudocumylsulfon-zimtsäure-nitril $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (T., BREMER, *Ar.* **247**, 617).

Pseudocumylsulfon-acetamidoxim $C_{11}H_{16}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril in Alkohol mit wäßr. konz. Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] 71, 237, 242). — Blättchen. F: 146°.

α-Pseudocumylsulfon-diäthylessigsäure-nitril $C_{15}H_{21}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril, alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 333). — Öl.

Dipseudocumyldisulfid $C_{18}H_{22}S_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Thiopseudocumenol und 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5) in Alkohol bei 140° (RADLOFF, *B.* 11, 32). — Krystalle. F: 115°.

21. ***6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.3.5-Trimethyl-phenol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit KOH (JACOBSEN, *B.* 19, 1219). Aus 6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (EDLER, *B.* 18, 630). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°; Kp: 230—231° (korr.) (J.).

3.5-Dibrom-6-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (EDLER, *B.* 18, 630; JACOBSEN, *B.* 19, 1220).

22. ***1¹-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-benzylalkohol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* 91, 758). Beim Erwärmen von schwefelsaurem 1¹-Amino-pseudocumol mit KNO_2 (HINRICHSEN, *B.* 21, 3085). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 22° (H.). Kp: 232° (H.).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 230—234° (HINRICHSEN, *B.* 22, 123).

23. ***2¹-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-benzylalkohol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion des 2.5-Dimethyl-benzaldehyds in Wasser durch Natriumamalgam (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* 32 II, 486). In geringer Menge neben 2.5-Dimethyl-benzoesäure bei der Einw. von wäßr. Kalilauge auf 2.5-Dimethylbenzaldehyd (F., M.). Das Acetat (s. u.) entsteht beim Erwärmen von 5 g 2.5-Dimethylbenzaldehyd mit 200 ccm Eisessig, Zinkpulver und einigen Tropfen Salzsäure; man verseift es mit 20% alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (F., M.). — Flüssig. Kp: 232—234°.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 242—243° (F., M., *G.* 32 II, 485).

24. ***2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-phenol, Mesitol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „Mesitol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. *B.* Durch Reduktion von Mesitylchinol [1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), Syst. No. 741] (BAMBERGER, RISING, *B.* 33, 3641). Beim Schmelzen von 1.3.5-Trimethylbenzol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 250; JACOBSEN, *A.* 195, 268). Aus salpetersaurem Mesidin in Wasser durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (BI., L., *B.* 8, 59). — Nadeln. F: 68° (J., *A.* 195, 269), 68—69° (BI., L.). Sublimiert schon unterhalb seines Schmelzpunktes in Nadeln; Kp_{703}: 219,5° (korr.) (J., *A.* 195, 269). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (BI., L.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (J., *A.* 195, 269). Unlöslich in wäßr. Ammoniak und Alkalicarbonatlösung, löslich in wäßr. Lösung von fixen Alkalien (BI., L., *B.* 8, 60). Mesitol nimmt gasförmiges Ammoniak auf; die absorbierte Menge beträgt ungefähr 1 Mol.-Gew. (HANTZSCH, *B.* 40, 3800). — Mesitol gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure Mesitylchinol, 2.5¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol und amorphe Produkte (BA., *B.* 36, 2033). Liefert in konz. alkoh. Lösung mit Äthylnitrit 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (THIELE, EICHWEDE, *A.* 311, 366). Beim Schmelzen von Mesitol mit Kaliumhydroxyd entstehen 2-Oxy-3.5-dimethylbenzoesäure (J., *A.* 195, 274) und wenig 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (J., *A.* 206, 197).

Formel: 4^1 CH_3 an C-4; C-2 trägt OH; C-1 trägt CH_3 (1^1), C-3 trägt CH_3 (2^1).

Läßt man auf 5 Tle. Mesitol, gelöst in der 10-fachen Menge Eisessig, unter Kühlung 6 Tle. Brom einwirken, so erhält man 3-Brom-mesitol (s. u.) (J., *A.* **195**, 270; vgl. Bi., L., *B.* **6**, 60). Läßt man auf 4 g Mesitol, gelöst in 15 g Eisessig, 10 g Brom in Gegenwart von 1 g Jod einwirken, so erhält man 3.5-Dibrom-mesitol (s. u.) (J., *A.* **195**, 271). Diese Verbindung entsteht auch, wenn man auf Mesitol unter Kühlung einen Überschuß von Brom unter Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit einwirken läßt (J., *A.* **195**, 271); mit feuchtem Brom entsteht neben 3.5-Dibrom-mesitol Dibromxylochinon $BrC{<}{\substack{C(CH_3)\cdot CO\\ CO\text{——}CBr}}{>}C\cdot CH_3$ (J., *A.* **195**, 271). Gibt man zu 2 g Mesitol, die mit 1 ccm Eisessig befeuchtet sind, eine Lösung von 8 ccm Brom in 2 ccm Eisessig, so erhält man das 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol (S. 520) (Auwers, Allendorff, *A.* **302**, 78). Liefert keine Azoverbindungen mit Benzoldiazoniumsalzen (Noelting, Kohn, *B.* **17**, 358 Anm.). — Wird weder in wäßr. Lösung, noch in alkoh. von $FeCl_3$ gefärbt (J., *A.* **195**, 269).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesitolkalium und CH_3I bei 100° (Biedermann, Ledoux, *B.* **6**, 60). — Flüssig. Kp: 200—203°.

1[1]-Chlor-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2[1]-Chlor-mesitol $C_9H_{11}OCl = (CH_2Cl)(CH_3)_2C_6H_2\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 2.1[1]-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol (Fries, Kann, *A.* **353**, 350). — Nadeln (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert in Äther beim Schütteln mit Sodalösung eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{27}H_{30}O_3$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 1[1]-Chlor-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol mit 10%iger Sodalösung (Fries, Kann, *A.* **353**, 351). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 198—199°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin. — Wird von wäßr. Alkalien nicht angegriffen.

4-Brom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3-Brom-mesitol $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_3C_6HBr\cdot OH$. *B.* Aus Mesitol und Brom in essigsaurer Lösung (Biedermann, Ledoux, *B.* **6**, 60). — *Darst.* Man löst 5 Tle. Mesitol in 50 Tln. Eisessig und gibt unter Abkühlung allmählich 6 Tle. Brom hinzu (Jacobsen, *A.* **195**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80° (B., L.).

4.6-Dibrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5-Dibrom-mesitol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4 g Mesitol und 1 g Jod in 15 g Eisessig durch 10 g Brom (Jacobsen, *A.* **195**, 271; vgl. Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3307 Anm.). Aus Mesitol und Brom bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit (J.). Neben α.β-Bis-[4.6-dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan aus 4.6.1[1]-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Äther durch Zink und konz. Salzsäure (Fries, Kann, *A.* **353**, 346). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 150° (J.), 155° (Au., Rapp, *A.* **302**, 160), 158—159° (Au., T., W.).

Dibrom-trimethyl-chinitrol aus 3.5-Dibrom-mesitol $C_9H_9O_3NBr_2 = {\substack{CH_3\\ O_2N}}{>}C{<}{\substack{CBr:C(CH_3)\\ CBr:C(CH_3)}}{>}CO$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Aus 3.5-Dibrom-mesitol durch Einw. von starker Salpetersäure in der Kälte (Auwers, Rapp, *A.* **302**, 162; Auwers, *B.* **35**, 452, 453). — Krystalle von hexagonaler Form (aus Äther-Ligroin). F: 72°.

4.6-Dibrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, [3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-mesitol, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (Fries, Kann, *A.* **353**, 347). — Krystalle (aus Benzin). F: 103°.

1[1].3[1]-Dibrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2[1].6[1]-Dibrom-mesitol $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_2Br)_2(CH_3)C_6H_2\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung des 2.1[1].3[1]-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzols (Auwers, *B.* **40**, 2532). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116—117°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Essigester, schwer in Ligroin, sehr wenig in Petroläther. — Liefert mit Brom 3.5.2[1].6[1]-Tetrabrom-mesitol.

4.6.1[1]-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5.2[1]-Tribrom-mesitol $C_9H_9OBr_3 = (CH_2Br)(CH_3)_2C_6Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 2.1[1]-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in überschüssiges Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, unter Eiskühlung (Auwers, *A.* **344**, 277). Beim Eingießen von 6 Tln. Brom in eine siedende Lösung von 1 Tl. 2.1[1]-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in 5 Tln. Chloroform (Fries, Kann, *A.* **353**, 341). — Nadeln (aus Benzol oder aus Benzol + Benzin). F: 149—150°; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin (Au.). — Gibt in äther. Lösung bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure 3.5-Dibrom-mesitol und α.β-Bis-[4.6-dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan; die letzte Verbindung entsteht fast ausschließlich beim Kochen des 3.5.2[1]-Tribrom-mesitols mit Benzol und Zinkstaub (F., K.). Liefert beim Kochen mit wäßr. Aceton 4.6-Dibrom-2.1[1]-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol (F., K.). Liefert, in Äther + Benzin gelöst, mit wäßr. Natriumacetatlösung die Verbindung $BrC{<}{\substack{C(CH_3)\cdot CO\\ C(CH_3):CBr}}{>}C:CH_2$ (Syst. No. 640)

(F., K.). Gibt mit Piperidin in Benzol das 4.6-Dibrom-2-oxy-1[1]-piperidino-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Schrenk, *A.* **344**, 254).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_2Br)(CH_3)_2C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.2[1]-Tribrom-mesitol mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (Fries, Kann, *A.* **353**, 342). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol und Benzin, ziemlich schwer in Eisessig und Methylalkohol.

4.6.5[1]-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **34**, 4256. — *B.* Aus Mesitol (2 g, mit 1 ccm Eisessig befeuchtet) mit Brom (6 ccm) und Eisessig (2 ccm) unter heftiger Entwicklung von HBr; nach dem Erstarren der Flüssigkeit wird erwärmt (Wasserbad; ca. 15 Minuten), bis eine Probe vollkommen unlöslich in Alkali ist (Au., Allendorff, *A.* **302**, 79). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). F: 146—147°; wird in der Wärme rasch porzellanartig; schwer löslich in kaltem Eisessig, etwas leichter in Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkali (Au., Al.). — Bei der Einw. von wäßr. Aceton entsteht 4.6-Dibrom-2.5[1]-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol und Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther (Au., Traun, *B.* **32**, 3309). Gibt beim Schütteln der Benzollösung mit konz. wäßr. Ammoniak Tris-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Schrenk, *A.* **344**, 226). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-äthoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Al.). Mit einer siedenden Lösung von Natriumacetat in Eisessig entsteht 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Al.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 4.6.5[1]-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol neben geringen Mengen 4.6-Dibrom-2.5[1]-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Al.). Beim Schütteln der Benzollösung des 3.5.4[1]-Tribrommesitols mit wäßr. Methylamin entsteht Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dibrom-benzyl]-amin (Au., Sch.). Eine analoge Verbindung entsteht mit Äthylamin (Au., Sch.). Die Reaktion mit Anilin in Benzol führt zu 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-anilino-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Al.); analog verläuft die Reaktion mit Benzylamin, β-Naphthylamin, Diäthylamin, Diisoamylamin, Monomethylanilin (Au., Sch.) und mit Piperidin (Au., Al.). Mit Dimethylanilin in Benzol entsteht das Hydrobromid des [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-[4-dimethylamino-phenyl]-methans (Au., Hähnle, *A.* **344**, 319). Mit Pyridin in Benzol entsteht [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid (Au., Sch.). Eine analoge Verbindung entsteht mit Chinolin (Au., Sch.).

Methyläther $C_{10}H_{11}OBr_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht das 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol mit CH_3I und methylalkoholischem Natriummethylat unter Druck, löst den rohen Dimethyläther in Eisessig und sättigt die heiße Eisessiglösung mit HBr (Auwers, Schrenk, *A.* **344**, 251). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt in Benzol mit Methylamin bei 60° Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin; mit Diisoamylamin entsteht Diisoamyl-[2.6-dibrom-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin; mit Pyridin in Benzol wird [2.6-Dibrom-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid erhalten (Au., Sch.).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3.5.4[1]-Tribrommesitol durch mehrstdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid, Abkühlen der Lösung und Einleiten (einige Minuten) von HBr (Auwers, Allendorff, *A.* **302**, 67). Aus der Diacetylverbindung des 4.6-Dibrom-2.5[1]-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzols durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (Au., Al.). Beim Kochen des bromwasserstoffsauren Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amins mit Essigsäureanhydrid (Au., Schrenk, *A.* **344**, 231). Beim Kochen des [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromids mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (Au., Sch., *A.* **344**, 245). Aus der Verbindung $\begin{matrix} H_2C \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CBr:C(CH_3) \\ CBr:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 2462) und Acetylbromid (Au., Broicher, *B.* **32**, 3483). — Nadeln. F: 150—151°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Eisessig, weniger in Alkohol, Äther, Ligroin (Au., Al.). Ist gegen wäßr. Alkalien auch beim Erhitzen beständig (Au., Al.). — Gibt in siedendem Benzol mit trocknem Silberoxyd den Bis-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther (Au., Al.; Au., Traun, *B.* **32**, 3317). Gibt mit alkoh. Alkalien das 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-äthoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., Al.); die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen des Acetats mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (Au., Al.). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat den [3.5-Dibrom-4[1]-methoxy-2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $(CH_3)_2C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$; analog verläuft die Reaktion mit äthylalkoholischem Natriumäthylat (Au., Al.; Au., Traun, Welde, *B.* **32**, 3317, 3324, 3326). Gibt in Benzol mit Methylamin bei 50—55° Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Sch.). Liefert mit Diäthylamin in Benzol Diäthyl-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin (Au., Sch.); eine analoge Verbindung entsteht mit Diisoamylamin (Au., Sch.).

Isobutyrat $C_{13}H_{15}O_2Br_3 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.4¹-Tribrommesitol und Isobuttersäureanhydrid bei 130° (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* 302, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—154°.

4.6.1¹.3¹-Tetrabrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 6.5.2¹.6¹-Tetrabrom-mesitol $C_9H_8OBr_4 = (CH_2Br)_2(CH_3)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1¹.3¹-Dibrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, das mit wenig Wasser verrieben ist (AUWERS, *B.* 40, 2533). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 152—152,5°. Unlöslich in wäßr. Alkali, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Gibt beim Kochen mit Brom und wenig Wasser 2.3.5.6.1¹-Pentabrom-4-oxy-1-methyl-benzol.

4.6-Dibrom-5¹-jod-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, [3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-jodmethyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_2I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-5¹-methoxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Eisessig und HI bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* 32, 3305). — Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 176—177°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert mit feuchtem Ag_2O in wäßr. Aceton das 4.6-Dibrom-5¹-oxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

4-Nitro-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3-Nitro-mesitol $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man diazotiert 3-Nitro-mesidin in verd. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und verkocht die Diazoniumsalzlösung mit verd. Schwefelsäure (KNECHT, *A.* 215, 98). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 64°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser.

4.6-Dibrom-5¹-nitro-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4¹-nitro-mesitol, [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-nitromethan $C_9H_9O_3NBr_2 = (CH_3)_2(O_2N \cdot CH_2)C_6Br_2 \cdot OH$. *B.* Man behandelt das Acetat mit kalter Natriummethylatlösung (AUWERS, BROICHER, *B.* 34, 4273 Anm.). — Nadeln. F: 127—128°.

Acetat $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = (CH_3)_2(O_2N \cdot CH_2)C_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Digestion von 4.6-Dibrom-5¹-jod-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (s. o.) mit $AgNO_2$ in Benzol (AUWERS, BROICHER, *B.* 34, 4273 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 141°.

2-Sulfhydryl-1.3.5-trimethyl-benzol, Thiomesitol, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-mercaptan $C_9H_{12}S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SH$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfochlorid-(2) mit Zink und H_2SO_4 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Flüssig. Kp: 228—229°. D: 1,0192. — $AgC_9H_{11}S$. Hellgelber Niederschlag. — $Hg(C_9H_{11}S)_2$. Nadeln.

Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfid, 2.4.6-Trimethyl-diphenylsulfid, $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol und dem Bleisalz des Phenylmercaptans bei 230° (BOURGEOIS, *B.* 28, 2320, 2324). — Flüssig. Kp_{11}: 180° (korr.). D_4^{0}: 1,0817; D_4^{15}: 1,0703.

[4-Methyl-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfid, 2.4.6.4'-Tetramethyl-diphenylsulfid $C_{16}H_{18}S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol und dem Bleisalz des p-Tolylmercaptans bei 230° (BOURGEOIS, *B.* 28, 2320, 2326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89,6°. Kp_{11}: 190° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol.

Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-disulfid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-diphenyldisulfid $C_{18}H_{22}S_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus Thiomesitol in Alkohol durch Natronlauge (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Hellgelbe Blättchen oder Tafeln. F: 125°.

25. ***1¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-benzylalkohol, Mesitylalkohol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion des 3.5-Dimethyl-benzaldehyds in saurer Lösung (LAW, *Soc.* 91, 758). Das Acetat entsteht bei der Einw. von Kaliumacetat auf 1¹-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (WISPEK, *B.* 16, 1577). — Flüssig. Kp: 218—221° (W.).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{745}: 228—231°. $D^{16,5}$: 1,0903 (WISPEK, *B.* 16, 1577).

4-Brom-1¹-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, p-Brom-mesitylalkohol $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man kocht 4.1¹-Dibrom-1.3.5-trimethyl-benzol mit einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat und verseift den erhaltenen Essigsäureester des 4-Brom-mesitylalkohols durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SCHRAMM, *B.* 19, 213). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66—66,5°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroin. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von 4-Brom-3.5-dimethyl-benzaldehyd. Wird von $KMnO_4$ zu 4-Brom-3.5-dimethyl-benzoesäure oxydiert.

Thiocyansäure-[3.5-dimethyl-benzyl]-ester, Mesitylrhodanid $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1¹-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol und alkoh. Kaliumrhodanid. (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 26, 205). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 58°.

26. ***Oxy-trimethyl-benzol von ungewisser Struktur*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Man diazotiert ein Amino-trimethyl-benzol (Syst. No. 1705), das beim Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol unter Druck auf 250° entsteht, in verd. Schwefelsäure mit KNO_2 und verkocht die Diazoniumsalzlösung (ENGEL, *B.* **19**, 2230). — Flüssig. Kp: 216—218°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

5. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***2-Oxy-1-butyl-benzol, o-Butyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Äthyläther $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2-Äthoxy-1-butenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 4000). — Öl. Kp_{19}: 124—125°. D_4^{15}: 0,9226. n_D^{15}: 1,496.

2. ***3-Oxy-1-butyl-benzol, m-Butyl-phenol, α-[3-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methoxy-1-butenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 4000). — Öl. Kp_{19}: 115—116°. D_4^{22}: 0,9393. n_D^{22}: 1,5035.

3. ***4-Oxy-1-butyl-benzol, p-Butyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-1-butenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3999). — Öl. Kp_{19}: 120°. D_4^{15}: 0,9372. n_D^{15}: 1,5027. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine in Blättchen krystallisierende Sulfonsäure.

4. ***1¹-Oxy-1-butyl-benzol, Propyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-butylalkohol, α-Oxy-α-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd durch Propylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466) oder Propylmagnesiumjodid in Äther (KLAGES, *B.* **37**, 2312). Bei der Reduktion von Benzoylcyclopropan in wasserhaltigem Äther mit Natrium (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 886). — Stark aromatisch riechendes Öl. Kp_{100}: 168—170° (M., P.); Kp_{15}: 110° (K.); Kp_{10}: 113° bis 115° (G.). D^0: 0,997; $D_4^{19,7}$: 0,9861 (G.); D_4^{18}: 1,0212 (K.). $n_D^{19,7}$: 1,51914 (G.).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_8: 117—118° (G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467).

5. ***1²-Oxy-1-butyl-benzol, Äthyl-benzyl-carbinol, β-Oxy-α-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-äthylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* **146**, 699).

6. ***1³-Oxy-1-butyl-benzol, Methyl-β-phenäthyl-carbinol, γ-Oxy-α-phenylbutan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion des Benzylacetons mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* 37, 2313). — Öl. Kp: 236—238°. $D_4^{16,5}$: 0,9899. $n_D^{16,5}$: 1,517. — Gibt mit HCl ein Reaktionsprodukt, das bei der Einw. von Pyridin in Crotylbenzol übergeht.

1⁴-Chlor-1³-oxy-1-butyl-benzol, δ-Chlor-γ-oxy-α-phenyl-butan $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1231; RIEDEL, D. R. P. 183361; C. **1907**, I, 1607). — Flüssig. Kp_{22}: 156° (F., T.), 165—166° (R.).

1¹.1².1²-Tribrom-1³-oxy-1-butyl-benzol, α.β.β-Tribrom-γ-oxy-α-phenyl-butan $C_{10}H_{11}OBr_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-γ-oxy-α-phenyl-α-butylen und Brom in Eisessig (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3186). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°.

7. ***4-Oxy-1-sek.-butyl-benzol, p-sek.-Butyl-phenol, β-[4-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Verschmelzen von 1-sek.-Butylbenzol-sulfonsäure-(4) mit KOH (ESTREICHER, *B.* **33**, 442). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 53—54°. $Kp_{750,6}$: 239,5—240,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Flüchtig mit Wasserdampf.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von β-[4-Methoxy-phenyl]-β-butylen mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3997). — Flüssig. Kp_{16}: 106—108°. D_4^{20}: 0,94336. n_D^{20}: 1,5062.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Anisartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{743,9}$: 255,5° (korr.). Mischbar mit Alkohol und Äther (ESTREICHER, *B.* **33**, 442).

[Hexabrom-oxy-sek.-butyl-]-benzol, 2.3.5.1^1.1^{11}.1^{11}-Hexabrom-4-oxy-1-[1^1-metho-propyl]-benzol, $\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-butan $C_{10}H_8OBr_6$ = $C_2H_5 \cdot CBr(CHBr_2)$-$C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 g $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan und 0,7 ccm Brom bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 210). — Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 154—155°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Eisessig. — Gibt mit Brom bei 100° $\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-buten. Geht beim Zusatz von Wasser zur Acetonlösung, sowie beim Schütteln der Äther- oder Benzollösung mit wäßr. Natriumacetat- oder Sodalösung in die Verbindung $OC\!<\!{CBr:CBr \atop CBr:CH}\!>\!C:C(C_2H_5) \cdot CHBr_2$ (Syst. No. 640) über.

Acetat $C_{12}H_{10}O_2Br_6 = C_2H_5 \cdot CBr(CHBr_2)$-$C_6HBr_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus $\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-buten, Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure unter Vermeidung des Erhitzens (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 212). — Prismen (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, schwer in Benzin.

[Heptabrom-oxy-sek.-butyl]-benzol, 2.3.5.6.1^1.1^{11}.1^{11}-Heptabrom-4-oxy-1-[1^1-metho-propyl]-benzol, $\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-butan $C_{10}H_7OBr_7 = C_2H_5 \cdot CBr(CHBr_2) \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus $\beta.\beta$-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-buten und 2 Tln. Brom bei 100° (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 215). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 190—191° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Äther. — Gibt in siedendem Benzol mit wasserfreier Soda die Verbindung $OC\!<\!{CBr:CBr \atop CBr:CBr}\!>\!C:C(C_2H_5) \cdot CHBr_2$ (Syst. No. 640).

Acetat $C_{12}H_9O_2Br_7 = C_2H_5 \cdot CBr(CHBr_2) \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 130—131°; ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol (Z., G., *A.* **362**, 217).

8. ***1^1-Oxy-1-sek.-butyl-benzol, Methyl-äthyl-phenyl-carbinol, β-Oxy-β-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon und Äthylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **35**, 3507) oder Äthylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 362) in Äther. — Öl. Kp: 211—212°; Kp_{16}: 103—104° (T.); Kp_{14}: 102° (K.). D^0: 0,9964 (T.); D_4^{20}: 0,9845 (K.). n_D^{20}: 1,5158 (K.). — Gibt mit Chlorwasserstoff bei 0° 1^1-Chlor-1.sek.-butyl-benzol (K.). Geht beim Erhitzen mit Oxalsäure in β-Phenyl-β-butylen über (T.).

9. ***1^1-Oxy-1-isobutyl-benzol, Isopropyl-phenyl-carbinol, α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 365). Aus Benzaldehyd und Isopropylmagnesiumjodid in Äther (GRIGNARD, *C.* **1901 II**, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467). — Öl. Kp_{15}: 112—113° (G.); Kp: 218—221° (T.). D^0: 0,998 (T.), 0,9986; $D_4^{13,7}$: 0,9869 (G.). $n_D^{13,7}$: 1,51932 (G.).

Über eine als Isopropyl-phenyl-carbinol aufgefaßte Verbindung, die aber eine andere Konstitution gehabt haben muß, vgl. CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 481 Anm.; DAIN, Ж. **28**, 164; GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 467.

1^1-Acetoxy-1-isobutyl-benzol, [Isopropyl-phenyl-carbin]-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{20}: 122—125° (GRIGNARD, *C.* **1901 II**, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467).

10. ***1^2-Oxy-1-isobutyl-benzol, Phenyl-tert.-butylalkohol, Dimethyl-benzyl-carbinol, β-Oxy-β-benzyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Aceton und Benzylmagnesiumchlorid (TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 575) oder Benzylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1324; *C.* **1901 II**, 623; *A. ch.* [7] **24**, 472) in Äther. Bei mehrstündigem Erwärmen von 15 g Phenylessigester mit einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid, erhalten durch Lösen von 4,8 g Mg und 30 g CH_3I in Äther (KLAGES, HAEHN, *B.* 37, 1723). — Nadeln. F: 24° (KL., H.). Kp_{10}: 103—105° (G.); Kp_{14}: 127—128° (KL., H.); Kp: 214—216° (KONOWALOW, Ж. **36**, 228; *C.* **1904 I**, 1496). D^0: 0,996; $D_4^{15,7}$: 0,9822 (G.); D_0^{15}: 0,9823 (Ko.); D_4^{24}: 0,9774 (KL., H.). $n_D^{15,7}$: 1,5195 (G.); n_D^{15}: 1,5201 (Ko.). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,075) auf dem Wasserbade geringe Mengen eines Oxims, ferner Benzaldehyd, Benzoesäure, Dimethylstyrol, Nitrodimethylstyrol $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ und andere Nitroverbindungen (Ko., MANEWSKI, Ж. **36**, 224; *C.* **1904 I**, 1495).

1^3-Chlor-1^2-oxy-1-isobutyl-benzol, α-Chlor-β-oxy-β-benzyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloraceton und Benzylmagnesiumbromid (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 768; RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906 I**, 1584). — Kp_{25}: 155° (F.; R.).

1^1.1^1-Dichlor-1^2-oxy-1-isobutyl-benzol, β-Oxy-β-[$\alpha.\alpha$-dichlor-benzyl]-propan $C_{10}H_{12}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Acetonchloroform (Bd. I, S. 384), $AlCl_3$ und Benzol (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 367). — Flüssig. Siedet gegen 217°.

11. ***1³-Oxy-1-isobutyl-benzol, β-Benzyl-propylalkohol, α-Oxy-β-benzyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Natriumbenzylat auf 220—230° (GUERBET, *C. r.* **148**, 300, 1405; *Bl.* [4] **3**, 504, 943; *C.* **1908 II**, 866). — Öl von schwach fliederartigem Geruch. Kp: 244—246° (korr.). D_0^{20}: 0,9841. — Liefert bei der Oxydation Methyl-benzyl-essigsäure.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 260—262° (korr.) (GUERBET, *C. r.* **148**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 944; *C.* **1908 II**, 866).

12. ***4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol, p-tert.-Butyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution der Butylgruppe vgl. SEŃKOWSKI, *B.* **24**, 2974. — *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 10 Tln. Phenol, 8 Tln. Isobutylalkohol und 24 Tln. geschmolzenem Chlorzink auf 180° (LIEBMANN, *B.* **14**, 1842; **15**, 150; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 17311; *Frdl.* **1**, 22; DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] **38**, 390). Aus Phenol, tert. Butylchlorid und überschüssigem Alkali in Alkohol (LEWIS, *Soc.* **83**, 329). Aus Phenol und tert. Butylchlorid mittels $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2428). Neben Phenol beim Erhitzen von Isobutyl-phenyl-äther mit $AlCl_3$ (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3532). Beim Schmelzen von p-tert.-butyl-benzolsulfonsaurem Kalium $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$ mit Kaliumhydroxyd (SEŃ., *B.* **23**, 2418). Aus p-Amino-tert.-butyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (STUDER, *B.* **14**, 1474; *A.* **211**, 242; SEŃ., *B.* **23**, 2418). — Nadeln (aus Wasser). F: 99° (ST.), 97,5° bis 98° (LIEB., *B.* **14**, 1843), 97,5° (GU.). Kp: 236—238° (LIEB., *B.* **14**, 1843). $D_4^{113,6}$: 0,9081 (EIJKMAN, *R.* **12**, 178). $n_\alpha^{113,6}$: 1,47874; $n_\beta^{113,6}$: 1,49306 (E.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 317. — Ist eine sehr schwache Säure und verflüchtigt sich aus stark alkal. Lösung leicht mit Wasserdampf (LEWIS). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Trimethylessigsäure und Trimethylbrenztraubensäure (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 203). Gibt mit Brom in Gegenwart von Aluminium Pentabromphenol (BODROUX, *C. r.* **127**, 187). Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in Isobutylen und Phenol (ST., *A.* **211**, 248). Über Einw. von Jodjodkalium auf die kalte Lösung in Natronlauge vgl.: BAYER & Co., D. R. P. 56830; *Frdl.* **3**, 869. Läßt sich durch Erhitzen mit Bromzink-Ammoniak und NH_4Br auf 320—330° in p-tert.-Butyl-anilin und Bis-[p-tert.-butyl-phenyl]-amin überführen (LLOYD, *B.* **20**, 1255). — $NaC_{10}H_{13}O$ (bei 140—150°). Dünne zerfließliche Blättchen (DOBRZYCKI).

Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anisol mit $AlCl_3$ und Isobutylbromid oder tert. Butylchlorid (BAUR, *B.* **27**, 1618). Aus p-tert.-Butyl-phenol-Kalium und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 130—140° (STUDER, *A.* **211**, 245) oder beim Erhitzen in alkoh. Lösung (SEŃKOWSKI, *B.* **23**, 2419). — Flüssig. Kp: 215,5° (ST.); $Kp_{730,5}$: 221,4—222,4°; D^{15}: 0,9439 (SEŃ.); D^{27}: 0,9368 (ST.). — Wird durch Salpeterschwefelsäure in ein Dinitro- und ein Trinitroprodukt übergeführt (B.).

Äthyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-tert.-Butyl-phenol-Kalium mit Äthyljodid in Alkohol (SEŃKOWSKI, *B.* **23**, 2419). — Flüssig. Kp: 241—242° (LIEBMANN, *B.* **15**, 1991); $Kp_{730,5}$: 233—233,6°; D^{15}: 0,9331 (S.).

Isobutyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben p-tert.-Butyl-phenol aus Phenol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid bei 180° (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **18**, 635). Aus p-tert.-Butyl-phenol-Natrium durch Kochen in wäßr. Lösung mit Isobutyljodid (D., R.). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp_{736}: 264—266°.

[4-tert.-Butyl-phenyl]-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von p-tert.-Butyl-phenol mit Acetylchlorid (STUDER, *A.* **211**, 246). — Flüssig. Kp: 245°. D^{21}: 0,999.

[4-tert.-Butyl-phenoxy]-essigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 10 g p-tert.-Butyl-phenol, 3 g NaOH, gelöst in wenig Wasser, und 19 g Chloressigsäure + 8 g NaOH, gelöst in wenig Wasser (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 70). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86,5°. — $Mg(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,13 Tle. wasserhaltiges Salz. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,46 Tle. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

[4-tert.-Butyl-phenoxy]-essigsäure-amid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 134° (B., K., *Am.* **19**, 73).

Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-phosphat $C_{30}H_{39}O_4P = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O]_3PO$. *B.* Aus p-tert.-Butyl-phenol und Phosphoroxychlorid (KREYSLER, *B.* **18**, 1700). — Flüssig. Riecht schwach aromatisch. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther.

Tetrakis-[4-tert.-butyl-phenyl]-orthosilikat $C_{40}H_{52}O_4Si = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O]_4Si$. *B.* Aus p-tert.-Butyl-phenol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* **18**, 1692). — Flüssig. Kp_{120}: 380°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

3-Brom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus dem p-tert.-Butyl-phenol-Natrium in CS_2 durch 1 Mol.-Gew. Brom (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **17**, 113). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

3.5-Dibrom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus p-tert.-Butyl-phenol und 2 Mol.-Gew. Brom in Wasser, CS_2 oder Eisessig (D., R., *Am.* **17**, 114). Aus dem Kaliumsalz der 5-Brom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3) in Wasser durch Brom (LEWIS, *Soc.* **83**, 330). — Gelbliche Tafeln (aus Ligroin). F: 70—71° (L.), 78° (D., R.).

3-Nitro-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 3-Nitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol mit verd. Kalilauge (GELZER, *B.* **21**, 2947). — Gelbrote Krystallmasse. F: 95°. Kp_{711}: 289—290° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol $C_{10}H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von p-tert.-Butyl-phenol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (STUDER, *B.* **14**, 1474; *A.* **211**, 244). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (ST.). — Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 98).

Methyläther $C_{11}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther und Salpeterschwefelsäure (BAUR, *B.* **27**, 1619). Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-butyl-benzols durch CH_3I (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 99). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 100—101° (B.), 101—102° (J.). — Liefert beim Erwärmen mit Äthylendiamin N.N'-Bis-[2.6-dinitro-4-tert.-butyl-phenyl]-äthylendiamin (Syst. No. 1706) (J., *J. pr.* [2] **48**, 203).

Äthyläther $C_{12}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)_2O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-butyl-benzols durch C_2H_5I (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 99). — Blaßgelbe Blättchen. F: 95—96°.

2.3.5-Trinitro-4-methoxy-1-tert.-butyl-benzol $C_{11}H_{13}O_7N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther (BAUR, *B.* **27**, 1619). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°.

13. ***4-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol. 4-Methyl-2-propyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Methoxy-1-methyl-3-propenyl-benzols mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3995). — Fuselartig riechendes Öl. Kp: 216—218° (korr.).

14. ***6-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol. 2-Methyl-4-propyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduzieren von 6-Methoxy-1-methyl-3-propenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3993). — Phenolartig riechendes Öl. Kp: 222°. D_4^{19}: 0,9361. n_D: 1,5111.

15. ***3²-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol, Methyl-m-xylyl-carbinol, β-Oxy-α-m-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylyl-magnesiumbromid und Acetaldehyd (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] 5, 487). — Flüssig. Kp_{18}: 119—120°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{20}: 116—117° (C., *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] **5**, 488).

16. ***2-Oxy-1-methyl-4-propyl-benzol, 2-Methyl-5-propyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1-Methyl-4-propyl-benzolsulfonsäure-(2) mit Kali (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 896). — Flüssig. Kp: 239,4—240,5° (korr.).

17. ***4¹-Oxy-1-methyl-4-propyl-benzol, α-p-Tolyl-propylalkohol, Äthyl-p-tolyl-carbinol, α-Oxy-α-p-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von p-Propionyl-toluol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2252). — Krystalle. F: 15°. Kp_{23}: 118—120°; Kp_{760}: 223—226°. $D^{14,5}$: 0,966.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{25}: 130°. D^{14}: 0,989 KLAGES, *B.* **35**, 2253).

18. ***3-Oxy-1-methyl-x-propyl-benzol, 3-Methyl-x-propyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$ $= (CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)C_6H_3\cdot OH$. *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 10 g m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Magnesiumchlorid 8—10 Stdn. auf 200—210°. Der Röhreninhalt wird mit verd. Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Öl destilliert und das Destillat mit verd. Kalilauge behandelt, in welcher sich das Phenol löst; ungelöst bleiben geringe Mengen seines Propyläthers. Man entfernt diese durch Ausschütteln mit Äther und säuert dann die alkal. Lösung mit Salzsäure an (MAZZARA, *G.* **12**, 332). — Bleibt bei −15° flüssig. Kp_{734}: 230—235°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-x-propyl-phenol, CH_3I und NaOH in Methylalkohol (M., *G.* **12**, 334). — Flüssig. Kp_{740}: 226°.

Propyläther $C_{13}H_{20}O = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* s. oben bei 3-Methyl-x-propyl-phenol. — Flüssig. Kp: 235—240° (M., *G.* **12**, 333).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-x-propyl-phenol und Acetylchlorid (M., *G.* **12**, 335). — Flüssig. Kp_{743}: 239—241°.

x-Nitroso-3-oxy-1-methyl-x-propyl-benzol bezw. **Methyl-propyl-chinon-mon-oxim** $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_2(NO)\cdot OH$ bezw. $(CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_2(:O):N\cdot OH$ s. Syst. No. 671a.

19. ***2¹-Oxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol, Dimethyl-o-tolyl-carbinol, β-Oxy-β-o-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Aceton und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 194). Aus o-Toluylsäure-methylester und Methylmagnesiumbromid in Äther (T.). Aus o-Toluylsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1082). — Krystalle (aus Äther). F: 41° (T.), gegen 40° (K., P.). Kp: 217—218°; Kp_{22}: 116° (T.); Kp_{15}: 112° (K., P.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., P.). — Gibt beim Digerieren mit $KHSO_4$ (K., P.) oder beim Destillieren mit etwas krystallisierter Oxalsäure 1-Methyl-2-isopropenyl-benzol (T.).

20. ***2-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-6-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Der Methyläther (s. u.) entsteht bei der Reduktion von 2-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol; man erhitzt den Methyläther mit Jodwasserstoffsäure (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 730). — Flüssig. Kp: 228—230°. D°: 0,9962.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\cdot(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 2-Methyl-6-iso-propyl-phenol. — Kp: 210—213°; D°: 0,9559; D^{19}: 0,9430; n_D^{19}: 1,50725 (B., T.).

21. ***5-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 3-Methyl-5-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man trägt in eine Eisessiglösung von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Syst. No. 617) 2 At.-Gew. Brom ein und zersetzt das hierbei entstehende Dibromid durch Erwärmen (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2347). — F: 54°. Kp: 241°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

Tribrom-5-oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol $C_{10}H_{11}OBr_3$. *B.* Aus 5-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol und überschüssigem Brom (K., *B.* **27**, 2347). — F: 118°. Leicht löslich in Chloroform.

22. ***6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-4-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der 1-Methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Kaliumhydroxyd (KELBE, *A.* **210**, 40; SPICA, *G.* **12**, 552). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf −25° nicht erstarrt (K.). Kp: 231° (K.); $Kp_{758,09}$: 227,5—229,5° (SP.). D°: 1,00122; D^{100}: 0,91971 (SP.). Ist in Wasser nicht unbedeutend löslich (K.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (SP.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 6-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure und 4-Oxy-isophthalsäure (JESURUN, *B.* **19**, 1415).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-phenol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 100—120° (JESURUN, *B.* **19**, 1413). — Flüssig. Kp: 217°.

Äthyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-phenol, C_2H_5I und alkoh. Kalilauge (SPICA, *G.* **12**, 553). — Flüssig. Kp: 224° (JESURUN, *B.* **19**, 1414); Kp: 227,2—229,2° (korr.) (SP.). D°: 0,93866; D^{100}: 0,85758 (SP.).

2.4.5-Tribrom-6-oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol $C_{10}H_{11}OBr_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-phenol in Wasser durch Brom in Bromwasserstoffsäure (JESURUN, *B.* **19**, 1414). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 215° und schmilzt bei 221—222° unter Zersetzung.

23. **3^1-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-m-tolyl-carbinol, β-Oxy-β-m-tolyl-propan** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus m-Toluylsäure-äthylester durch Methylmagnesiumjodid in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1106). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen durch flüssige Luft erstarrt. Kp_{16}: 115—116°. — Gibt beim Digerieren mit saurem Kaliumsulfat das 1-Methyl-3-isopropenyl-benzol.

24. **2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Methyl-5-isopropyl-phenol, Carvacrol, Cymophenol** $C_{10}H_{14}O$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „Carvacrol" abgeleiteten Namen: [Strukturformel: CH_3 an 1; 2 —OH; $(CH_3)_2CH$ an 4; Ringpositionen 1–6]

Vorkommen. Im äther. Öl des Holzes von Thuya articulata Vahl (GRIMAL, *C. r.* **139**. 927). Im Campheröl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1902**, 21; *C.* **1902** II, 1207). Im Öl der Früchte von Schinus molle L. (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 592). Im Öl von Monarda citriodora Cerv. (BRANDEL, *Pharmaceutical Review* **22**, 153; zitiert nach WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 657; *Gildem.-Hoffm.* **3**, 495). Im Öle von Monarda fistulosa L. (KREMERS, *C.* **1897** II, 41). Im Pfefferkrantöl (von Satureia hortensis L.) (JAHNS, *B.* **15**, 816). Im Öl von Satureia montana L. (HALLER, *C. r.* **94**, 132). Durch einen hohen Carvacrolgehalt zeichnen sich die im Handel als „Spanisch Hopfenöl" oder „Kretisch Dostenöl" geführten Origanumöle aus; nach den Angaben der Literatur erscheint es nicht ausgeschlossen, daß Carvacrol in ihnen teilweise oder ganz durch Thymol vertreten werden kann, doch ist zu berücksichtigen, daß über die botanische Abstammung der verschiedenen Origanumöle noch eine gewisse Unsicherheit herrscht (vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 514). Carvacrol findet sich im Öl von Origanum hirtum L. (JAHNS, *Ar.* **215**, 1; *J.* **1879**, 942; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 516). Im sizilianischen Origanumöl (von Origanum creticum) (UMNEY, BENNETT, *C.* **1906** I, 360). Im Origanumöl von Cypern (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1907**, 101; *C.* **1907** I, 1413; *Gildem.-Hoffm.* **3**, 519; PICKLES, *Soc.* **93**, 866). Im Smyrnaer Origanumöl (von Origanum Smyrnaeum L.) (JAHNS, *Ar.* **215**, 15; GILDEMEISTER, *Ar.* **233**, 182). Im syrischen Origanumöl (von Origanum Maru L.) (SCH. & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 521). Im französischen und spanischen Thymianöl (SCH. & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 528). In geringer Menge im Öle von Thymus Serpyllum L. (Quendelöl) (JAHNS, *Ar.* **216**, 277). Im Öl von Pycnanthemum lanceolatum Pursh (CORREL, *Pharmaceutical Review* **14**, 32; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 523). Im Öl von Mosla japonica Maxim. (MURAYAMA, *Journ. pharm. soc. of Japan* **1909**, Novemberheft; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 600).

Bildung. Aus 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) durch Kalischmelze (KEKULÉ, POTT, *B.* **2**, 121; H. MÜLLER, *B.* **2**, 130; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 409; JACOBSEN, *B.* **11**, 1060). Aus Carvacrylamin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (SEMMLER, *B.* **25**, 3353). Aus Carvon beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure (SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **24**, 262; VÖLCKEL, *A.* **85**, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1088) auf 160—180° (REYCHLER, *Bl.* [3] **7**, 31), bei gelindem Erwärmen mit $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* **16**, 1704), beim Kochen mit Ameisensäure (D: 1,2) (KLAGES, *B.* **32**, 1517), sowie beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (SCHWEIZER). Durch Erhitzen von Eucarvon auf den Siedepunkt (BAEYER, *B.* **27**, 812; DORMAAR, *R.* **23**, 396). Geschwindigkeit der Bildung aus Eucarvon bei 205°: DORMAAR. Durch Erhitzen von Carvonhydrochlorid (Syst. No. 617), namentlich in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Zinkchlorid, Zink, Zinn, Schwefelsäure oder Phosphorsäure (REYCHLER, *Bl.* [3] **7**, 32; D. R. P. 64426; *Frdl.* **3**, 885). Durch Erwärmen von Carvonhydrochlorid mit alkoh. Kalilauge (R., *Bl.* [3] **7**, 33). Aus Carvonhydrobromid durch Destillation (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 2075) oder längeres Einleiten von Wasserdampf (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1929). Aus Thujon beim Kochen mit $FeCl_3$ und verd. Essigsäure (WALLACH, *A.* **288**, 108; *A.* **323**, 372) oder beim Erhitzen für sich auf höhere Temp. (W., *A.* **288**, 108). Durch Kochen von Nitrosopinen (Syst. No. 620) mit verd. Salzsäure (BAEYER, *B.* **28**, 647; MEAD, KREMERS, *Am.* **17**, 608; vgl. W., *B.* **28**, 1313). Bei längerem Kochen von 5 Tln. Campher mit 1 Tl. Jod (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 934). Zum Mechanismus der Bildung von Carvacrol aus Campher vgl. BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 372. Man destilliert 10 Tle. α-Chlor-campher mit 1 Tl. $ZnCl_2$ (ÉTARD, *C. r.* **116**, 1136). Beim Kochen von p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6) (Syst. No. 740) mit verd. Schwefelsäure (HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 289; H., EASTBURN, *Soc.* **95**, 1465; vgl. PAOLINI, VESPIGNANI, BALBIANO, *G.* **36** I, 307). Beim Kochen von p-Menthandiol-(1.8)-on-(2) (Ketoterpin) (Syst. No. 767) mit verd. Schwefelsäure (BAEYER, BAUMGÄRTEL, *B.* **31**, 3215). Durch Erhitzen von Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigester $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[CCl(CH_3)_2]\cdot CH_2}{CO\text{———}CH(CH_3)}>CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Chinolin auf 215—220°, neben Aceton, Acetessigester und HCl (RABE, WEILINGER, *B.* **38**, 238).

Darstellung. Durch Schütteln von Origanumöl (Spanisch Hopfenöl oder Kretisch Dostenöl) mit 10%iger Natronlauge; wird dieser Lösung durch Äther völlig entzogen (JAHNS, *B.* **15**, 817). Man verdünnt 50 g Carvon mit 50 g käuflichem Kümmelöl und kocht das Gemisch 3—4 Stdn. mit 12 g glasiger Phosphorsäure; man gießt die noch warme Flüssigkeit ab und

fraktioniert sie nach dem Filtrieren (**Lustig**, *B.* **19**, 12). Dieses Verfahren eignet sich nur zur Darst. kleiner Mengen (**Reychler**, *Bl.* [3] 7, 31). Man kocht $^1/_4$ Stde. lang 50 Tle. Carvonhydrochlorid mit 1 Tl. festem $ZnCl_2$ und 20 Tln. Eisessig (R., *Bl.* [3] **7**, **32**; D. R. P. 64426; *Frdl.* **3**, 885).

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten. Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nur in der Hitze stechendem Geruch. Erstarrt bei -20^0 und schmilzt gegen 0^0 (**Jacobsen**, *B.* **11**, 1060). F: $+0,5^0$ (**Gildemeister**, *Ar.* **233**, 188); $+0,5^0$ bis $+1^0$ (**Jahns**, *B.* **15**, 817). Kp: $236,5-237^0$ (korr.) (**Kekulé**, **Fleischer**, *B.* **6**, 1088); Kp_{760}: $237,7^0$ (korr.) (**Perkin**, *Soc.* **69**, 1183); Kp_{758}: 237^0 (korr.) (**Jac.**, *B.* **11**, 1060); Kp_{760}: $237,97^0$; Kp_{720}: $235,62^0$ (**Luginin**, *C.* **1905 II**, 1426); Kp_{16}: 119^0 (**Semmler**, *B.* **25**, 3353); Kp_{10}: 113^0 (**Brühl**, *B.* **32**, 1224). D^{15}: 0,983; D^{20}: 0,979 (**Gildem.**); D^{15}_{15}: 0,98558 (**Jac.**, *B.* 11, 1060); D^{20}_{20}: 0,9777 (**Dormaar**, *R.* **23**, 399); D^{20}: 0,9782 (**Se.**, *B.* **25**, 3353); D^{20}_4: 0,9760 (**Brühl**, *B.* **32**, 1224); $D^{21,4}_{4\,vac}$: 0,9750 (**Eijkman**, *R.* **12**, 177); D^4_4: 0,9884; D^{15}_{15}: 0,9810; D^{25}_{25}: 0,9756 (**Perkin**, *Soc.* **69**, 1183). Kaum löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Äther (**Jahns**, *Ar.* **215**, **4**). Löslich in 3 Vol. 70 $^0/_0$igem Alkohol (**Schimmel** & **Co.**, *Gildem.-Hoffm.* **1**, **492**). Wird der alkal. Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen (**Jahns**, *Ar.* **215**, 3; *B.* **15**, 816). Hierbei geht auch Carvacrolnatrium in den Äther (**Stoermer**, **Kippe**, *B.* **36**, 3995). Läßt sich aus stark alkal. Lösung mit Wasserdampf abdestillieren (**Klages**, *B.* **32**, **1517**). Mischbarkeit der Lösung in wäßr. Alkalien mit in Wasser unlöslichen Stoffen: **Scheuble**, *A.* **351**, **476**. Kryoskopisches Verhalten von Carvacrol in Anilin: **Ampola**, **Rimatori**, *G.* **27 I**, **46**, **67**; in Benzol: **Biltz**, *Ph. Ch.* **27**, **544**; **Oddo**, **Mameli**, *R. A. L.* [5] **10 II**, **244**. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: **Mameli**, *G.* **33 I**, 471. n_D: 1,5228 (**Semmler**, *B.* **25**, 3353); n_D^{19}: 1,5252 (**Jacobsen**, *B.* **11**, 1060); $n_\alpha^{18,6}$: 1,52009; $n_D^{18,6}$: 1,52450; $n_\gamma^{18,6}$: 1,54550 (**Brühl**, *B.* **32**, 1224); n_D^{20}: 1,52295 (**Gildem.**); $n_\alpha^{21,4}$: 1,51909; $n_\beta^{21,4}$: 1,53485 (**Eijkman**, *R.* **12**, 177). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Carvacrol bei konstantem Druck: 1354,82 Cal. (**Stohmann**, **Rodatz**, **Herzberg**, *J. pr.* [2] **34**, 319). Spezifische Wärme, latente Verdampfungswärme: **Luginin**, *C.* **1905 II**, **1426**. Magnetisches Drehungsvermögen: **Perkin**, *Soc.* **69**, **1239**. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Bromwasserstoff: **Archibald**, *Am. Soc.* **29**, **665**. Elektrocapillare Funktion: **Gouy**, *A. ch.* [8] **6**, 317; **9**, 133.

Löst man Carvacrol in konz. Schwefelsäure, verdünnt die Lösung der Sulfonsäure mit Wasser und behandelt mit Braunstein (**Carstanjen**, *J. pr.* [2] **15**, 410), Permanganat (**Claus**, **Fahrion**, *J. pr.* [2] **39**, 360) oder Dichromat (**Reychler**, *Bl.* [3] **7**, 34), so entsteht Thymochinon (Syst. No. 671a). Durch Oxydation von carvacrylschwefelsaurem oder carvacrylphosphorsaurem Kalium mit alkal. Permanganatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1108) (**Heymann**, **Königs**, *B.* **19**, 3310). Beim Schmelzen mit Ätzkali wird 2-Oxy-4-isopropylbenzoesäure $C_{10}H_{12}O_3$ gebildet (**Jacobsen**, *B.* **11**, 1061). Carvacrol wird durch Eisenchlorid oder Eisenalaun zu Dicarvacrol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ (Syst. No. 563) oxydiert (**Dianin**, Ж. **14**, **141**; *B.* **15**, 1195; *J.* **1882**, 722). Bei der Hydrierung von Carvacrol in Gegenwart von Nickel bei 160^0 entsteht ein Gemisch der Stereoisomeren α- und β-Carvacromenthol (S. 27), bei 120^0 entsteht nur β-Carvacromenthol (**Brunel**, *C. r.* **141**, 1246; **145**, 1428; vgl. *C. r.* **137**, 1269; *Bl.* [3] **33**, 269). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 235^0 entstehen vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ (Kp: $162-168^0$) (**Bamberger**, **Berlé**, *B.* **24**, 3211). Mit PCl_5 entsteht 2-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-benzol (**Kekulé**, **Fleischer**, **Jahns**. *Ar.* **215**, 10). Carvacrol und 1 Mol.-Gew. Brom reagieren in Eisessig unter Bildung von 4-Brom-carvacrol (**Wallach**, **Neumann**, *B.* **28**, 1664); mit 2 Mol.-Gew. Brom entsteht 4.6-Dibrom-carvacrol (**Mazzara**, **Plancher**, *G.* **21 I**, 471). Bei Einw. von Brom in Gegenwart von Aluminium entsteht Tetrabrom-o-kresol (**Bodroux**, *Bl.* [3] **25**, 818). Über die Einw. von Jod auf Carvacrol in alkal. Lösung vgl.: **Bayer** & **Co.**, D. R. P. 53752; *Frdl.* **2**, 509; **Kremers**, **Schreiner**, *C.* **1897 II**, 148. Beim Behandeln von Carvacrol mit Amylnitrit in alkoh.-alkal. Lösung (**Mazzara**, **Plancher**, *G.* **21 II**, 155) oder mit $NaNO_2$ in alkoh. Salzsäure (**Klages**, *B.* **32**, 1518) entsteht 4-Nitroso-carvacrol. Carvacrol löst sich leicht in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2-Methyl-5-isopropyl-phenol-sulfonsäure-(4) (**Carstanjen**, *J. pr.* [2] **15**, **410**; **Jahns**, *Ar.* **215**, 6; **Claus**, **Fahrion**, *J. pr.* [2] **39**, 356; vgl. **Paternò**, *G.* **5**, 21). Bei der Sulfurierung mit einem großen Überschuß Schwefelsäure entsteht eine (nicht näher untersuchte) Disulfonsäure (**Cl.**, **F.**). P_2O_5 erzeugt Propylen und ein Produkt, das beim Schmelzen mit Kali o-Kresol liefert (**Kekulé**, **Fleischer**, *B.* **6**, 1089; **Kekulé**, *B.* **7**, 1006; **Jahns**, *Ar.* **215**, 13). Carvacrol gibt mit P_2S_5 p-Cymol sowie Thiocarvacrol (**Fleischer**, **Kekulé**, *B.* **6**, 935; **Kekulé**, **Fleischer**, *B.* **6**, 1088). Verbindet sich mit Bleiacetat zu einer festen Verbindung (Chem. Werke **Byk**, D. R. P. 100418; *C.* **1899 I**, 764). Bei der Einw. von Formaldehyd auf eine Lösung von Carvacrol in Natronlauge entsteht Carvacrotinalkohol $(HO\cdot CH_2)^1\cdot C_6H_2(OH)^4(CH_3)^5[CH(CH_3)_2]^2$ (Syst. No. 557) (**Bayer** & **Co.**, D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96; **Manasse**, *B.* **35**, 3846). Behandelt man Carvacrol mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol, so erhält man 4-Piperidinomethyl-carvacrol (**Hildebrandt**, *A. Pth.* **44**, 279; **Auwers**, **Dombrowski**, *A.* **344**, 288. Carvacrol gibt mit

Natrium und Kohlensäure Carvacrotinsäure $C_6H_2(CH_3)^5(OH)^6(CO_2H)^1[CH(CH_3)_2]^2$ (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1089; vgl. ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241).

Schicksal im Tierkörper: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **44**, 297.

Farbenreaktionen. Carvacrol wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt (JAHNS, *Ar.* **215**, 4; **216**, 280; *B.* **15**, 817); in wäßr. Lösung entsteht keine auffallende Färbung (JACOBSEN, *B.* **11**, 1061; vgl. JAHNS, *Ar.* **216**, 280; ROSENTHALER, *Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte*, 78. Versamml. Stuttgart **1906**, 211). Gibt beim Erwärmen mit Natriumhydroxyd und Chloroform eine rote Färbung (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 592). Gibt keine Farbenreaktion mit dem LIEBERMANNschen Reagens (DECKER, SSOLONINA, *B.* **36**, 2894).

Nachweis. Zur Charakterisierung des Carvacrols eignet sich die bei 153° schmelzende Nitrosoverbindung (s. bei Thymochinon, Syst. No. 671a) (KLAGES, *B.* **32**, 1518; vgl. auch BAEYER, *B.* **28**, 647) und der Carbanilsäureester vom Schmelzpunkt 134—135° (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2086 Anm.), 140° (GILDEMEISTER, *Ar.* **233**, 188).

Bestimmung des Carvacrolgehalts äther. Öle. Man schüttelt das mit dem gleichen Vol. Petroläther vermischte Öl solange mit 5%iger Kalilauge, bis keine Volumverminderung des Öles mehr stattfindet, versetzt die alkal. Lösung mit einem geringen Überschuß n/10-Jodlösung, filtriert das ausgeschiedene Jodcarvacrol ab und titriert den Jodüberschuß nach dem Ansäuern mit Thiosulfat zurück; auf 1 Mol.-Gew. Carvacrol werden 4 At.-Gew. Jod verbraucht (KREMERS, SCHREINER, *C.* **1897** II, 148).

Carvacrolnatrium $NaO \cdot C_{10}H_{13}$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine Ligroinlösung von Carvacrol (LUSTIG, *B.* **19**, 12). Nadeln (aus Äther). Hygroskopisch (JAHNS, *Ar.* **215**, 6; L.).

Methyl-carvacryl-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Carvacrol und Methyljodid in Methylalkohol (PATERNÒ, *G.* **5**, 20). — $Kp_{761,3}$: 216,8° (korr.) (PA.; PISATI, PATERNÒ, *G.* **4**, 563; *B.* **8**, 71). D^0: 0,9543; D^{100}: 0,8704 (PI., PA.). n_α^{28}: 1,49771; n_D^{28}: 1,50189; n_β^{28}: 1,51272 (PI., PA.). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen zwei Monosulfonsäuren (Syst. No. 1552) (PA.).

Äthyl-carvacryl-äther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carvacrolnatrium und Äthyljodid (LUSTIG, *B.* **19**, 13). — Nach Karotten riechendes Öl. Kp: 235°. Leichter als Wasser.

[d-Amyl]-carvacryl-äther $C_{15}H_{24}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carvacrolnatrium und akt. Amyljodid (aus Amylalkohol von CLAUDON, vgl. Bd. I, S. 386) (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 141). — Kp: 250—270°. D^9: 0,955. n_D^{18}: 1,5050. $[\alpha]_D^{18}$: +4,01°.

Carvacroxyacetaldehyd-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Aldehyd, der durch Einw. von Chloracetal auf Carvacrolnatrium und Verseifung des gebildeten Acetals mit verd. Schwefelsäure entsteht (STOERMER, *A.* **312**, 307). — F: 253°.

Carvacryl-d-glykosid, Carvacrolglykosid $C_{16}H_{24}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot \overline{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (Ringschluß über O zwischen erstem und viertem CH). *B.* Aus Carvacrol und β-Acetochlor-d-glykose (RYAN, *Soc.* **75**, 1057) oder β-Acetobrom-d-glykose (RYAN, MILLS, *Soc.* **79**, 706) in alkoh.-alkal. Lösung. — Nadeln (aus Wasser). Enthält nach dem Trocknen über Calciumchlorid $^1/_2H_2O$ (R.). Die wasserfreie Verbindung erweicht bei 118° und schmilzt bei ca. 135° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (R.). Löst sich langsam in verd. Natronlauge (R.) und wird aus dieser Lösung durch verd. Säuren oder Ammoniumcarbonat unverändert gefällt (R., M.).

Essigsäure-carvacrylester, Carvacrylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Carvacrol und Acetylchlorid (PATERNÒ, *G.* **5**, 19; *B.* **6**, 71). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. $Kp_{758,3}$: 245,8° (PA.; PISATI, PA., *G.* **4**, 562). D^0: 1,010680; D^{25}: 0,989590 (PI., PA.). n_α^{28}: 1,48754; n_D^{28}: 1,49128; n_γ^{28}: 1,50093 (PI., PA.).

α-Brom-propionsäure-carvacrylester $C_{13}H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und Carvacrol oder Carvacrolnatrium in siedendem Benzol (BISCHOFF, BLUMENTHAL, *B.* **39**, 3840). — Kp_{12}: 157° (korr.).

α-Brom-buttersäure-carvacrylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und Carvacrolnatrium in siedendem Benzol (BISCHOFF, BLUMENTHAL, *B.* **39**, 3841). — Kp_{12}: 163° (korr.).

α-Brom-isobuttersäure-carvacrylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. Kp_{12}: 155,5° (korr.) (BI., BL., *B.* **39**, 3841).

α-Brom-isovaleriansäure-carvacrylester $C_{15}H_{21}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{12}: 172,5° (BI., BL., *B.* **39**, 3841).

Oxalsäure-äthylester-carvacrylester $C_{14}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{10}: 170° (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3447).

Oxalsäure-dicarvacrylester $C_{22}H_{26}O_4$ = $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO-]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 64°; leicht löslich (BI., v. HE., *B.* **35**, 3446).

Bernsteinsäure-dicarvacrylester $C_{24}H_{30}O_4$ = $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. Tafeln (aus Ligroin). F: 37°; Kp_5: 264—268° (BI., v. HE., *B.* **35**, 4081).

Kohlensäure-methylester-carvacrylester, Methyl-carvacryl-carbonat $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Carvacrol und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852). — Flüssig. Kp: 258°.

Kohlensäure-äthylester-carvacrylester, Äthyl-carvacryl-carbonat $C_{13}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 266—268° (v. HEY., D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 853).

Kohlensäure-dicarvacrylester, Dicarvacryl-carbonat $C_{21}H_{26}O_3$ = $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_2CO$. *B.* Aus Carvacrol und Phosgen in Benzol (v. HEY., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — Flüssig.

Kohlensäure-carvacrylester-chlorid, Chlorameisensäure-carvacrylester $C_{11}H_{13}O_2Cl$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot COCl$. *B.* Aus Carvacrol in alkal. Lösung und Phosgen in Toluollösung (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Kp_{26}: 135—137°.

Kohlensäure-carvacrylester-amid, Carbamidsäure-carvacrylester $C_{11}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Carvacrol oder Carvacrolnatrium und Carbamidsäurechlorid oder aus Chlorameisensäurecarvacrylester und Ammoniak (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — F: 120°.

Carvacroxyessigsäure, Carvacrylätherglykolsäure $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Carvacrol und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkalien (SPICA, *G.* **10**, 345). — Nadeln. F: 149°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und Äther. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Prismen. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen. — $Pb(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carvacroxyessigsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (SPICA, *G.* **10**, 347). — F: etwa 100°. Kp: 289°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Amid $C_{12}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus warmem Wasser). F: 67—68°; leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser (SPICA, *G.* **10**, 347).

α-Carvacroxy-propionsäure $C_{13}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Carvacrol, α-Chlor-propionsäure und 50%iger Kalilauge (SCICHILONE, *G.* **12**, 49). — Prismen. F: 74° (S.), 81,5—82,5° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1270). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (S.).

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm gewürzig riechendes Öl. Kp_{751}: 277—279° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1270).

Carvacrylester $C_{23}H_{30}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-carvacrylester und Carvacrolnatrium in siedendem Xylol (BISCHOFF, BLUMENTHAL, *B.* **39**, 3842). — Prismen. F: 39°. Kp_{15}: 220° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α-Carvacroxy-buttersäure $C_{14}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Krystalle. F: 42,5—43,5°; Kp_{59}: 224—225°; sehr leicht löslich in organischen Mitteln (BISCHOFF, *B.* **33**, 1271).

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{751}: 283° bis 286° (BI., *B.* **33**, 1271).

Carvacrylester $C_{24}H_{32}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 226° (korr.) (BI., BLU., *B.* **39**, 3842).

α-Carvacroxy-isobuttersäure $C_{14}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Öl. Kp_{33}: 190—200° (BI., *B.* **33**, 1271).

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{751}: 264° bis 272° (BI., *B.* **33**, 1271).

Carvacrylester $C_{24}H_{32}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Kp_{15}: 219° (korr.) (BI., BLU., *B.* **39**, 3842).

α-Carvacroxy-isovaleriansäure $C_{15}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. Öl. Kp_{63}: 226—229° (BI., *B.* **33**, 1271).

Äthylester $C_{17}H_{26}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gewürzig riechendes Öl. Kp_{762}: 280—292° (BI., *B.* **33**, 1271).

Carvacrylester $C_{25}H_{34}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Kp_{15}: 227° (korr.) (BISCHOFF, BLUMENTHAL, *B.* **39**, 3843).

Carvacroxy-fumarsäure $C_{14}H_{16}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 921). — Gelbliche Platten. F: 175° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — Bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure entsteht 8-Methyl-5-isopropyl-chromon-carbonsäure-(2).

Diäthylester $C_{18}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carvacrolnatrium und Chlorfumarsäurediäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 920). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 206°. D_{15}^{15}: 1,0445.

Schwefelsäure-monocarvacrylester, Carvacrylschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot SO_3H$. — Kaliumsalz $KC_{10}H_{13}O_4S$. *B.* Aus einer Lösung von Carvacrol in der äquivalenten Menge Kalilauge durch $K_2S_2O_7$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 3309). Wird aus der konz. alkoh. Lösung durch Äther in silberglänzenden Blättchen gefällt. Zersetzt sich leicht beim Aufbewahren sowie beim Erhitzen schon unter 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Phosphorsäure-monocarvacrylester, Monocarvacrylphosphorsäure $C_{10}H_{15}O_4P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. — Kaliumsalz $K_2C_{10}H_{13}O_4P + 5H_2O$. *B.* Man kocht Carvacrol mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und behandelt das entstandene Säurechlorid in Äther mit Kaliumcarbonatlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 3310). Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

Phosphorsäure-tricarvacrylester, Tricarvacrylphosphat $C_{30}H_{39}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_3PO$. *B.* Aus Carvacrol und PCl_5 (JAHNS, *Ar.* **215**, 11) oder $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* **18**, 1704). — Tafeln oder Prismen. F: 71,5—72° (JAHNS, *Ar.* **215**, 13; *B.* **15**, 818), 75° (K.). Siedet unzersetzt im Vakuum (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther (K.).

Orthokieselsäure-tetracarvacrylester, Tetracarvacrylorthosilikat $C_{40}H_{52}O_4Si = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_4Si$. Bei allmählichem Erhitzen von Carvacrol mit $SiCl_4$ auf 250° (HERTKORN, *B.* **18**, 1694). — Dickes Öl. Kp_{118}: 380—390°.

5-Brom-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Brom-carvacrol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Bromaminocymols mit HNO_2 (MAZZARA, *G.* **18**, 194). Durch allmähliches Eintragen von 21 g Brom in die Lösung von 20 g Carvacrol in 20 g Eisessig bei 15—20° (WALLACH, NEUMANN, *B.* **28**, 1664; vgl. M., *G.* **18**, 195). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46°; Kp_{12}: 162—163° (W., N.).

Methyläther $C_{11}H_{15}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-carvacrol durch Erwärmen mit der äquivalenten Menge Natriummethylat und Methyljodid (W., N., *B.* **28**, 1665). — Flüssig. Kp_{15}: 147—150°.

3.5-Dibrom-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4.6-Dibrom-carvacrol $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 50 g Carvacrol, gelöst in 50 g Eisessig, und 107 g Brom, gelöst in 120 g Eisessig (MAZZARA, PLANCHER, *G.* **21** I, 471). — Flüssig. Kp_{25-30}: 175° bis 177°; $Kp_{140-145}$: 219—220° (DAHMER, *A.* **333**, 358). — Liefert mit Salpetersäure (M., P.) oder mit Natriumnitrit und Eisessig (D.) 4.6-Dinitro-carvacrol.

5-Nitroso-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitroso-carvacrol $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO)(CH_3)\cdot OH$ ist desmotrop mit Thymochinon-monoxim-(4), Syst. No. 671a.

5-Nitro-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitro-carvacrol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitroso-carvacrol mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **8**, 502; *B.* **12**, 383; vgl. *G.* **10**, 235; *J.* **1880**, 664) oder mit verd. kalter Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 109). — Hellgelbe prismatische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 87° (K., SCH.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (P., C., *G.* **8**, 503). — Der Methyläther liefert mit verd. Salpetersäure die Säure $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1074) (P., C., *G.* **10**, 235; *J.* **1880**, 664).

3.5-Dinitro-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4.6-Dinitro-carvacrol $C_{10}H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitroso-carvacrol und N_2O_4 in Äther (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 308). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Eisessiglösung von 4.6-Dibrom-carvacrol (DAHMER, *A.* **333**, 359). — Nadeln (aus Benzin). F: 116—117° (D.), 117° (MAZZARA, *G.* **20**, 185; O.-T.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther (D.).

Acetat $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-carvacrol und Acetylchlorid (MAZZARA, PLANCHER, *G.* **21** II, 157). — Rhomboeder (aus Ligroin). F: 72—73°.

2-Sulfhydryl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Thiocarvacrol, Carvacrylmercaptan $C_{10}H_{14}S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SH$. *B.* Aus Campher und Schwefelphosphor, neben p-Cymol (FLESCH, *B.* 6, 478). Aus Carvon und P_2S_5 (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). Aus Carvacrol und Schwefelphosphor oder aus 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfochlorid-(2) und nascierendem Wasserstoff (RODERBURG, *B.* 6, 669; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934; BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 168). — Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp: 235—236°; $D^{17,5}$: 0,9975 (FLESCH). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol (FLESCH). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht 4-Methyl-benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(3) (FLESCH; BECHLER). Durch Halogene oder Eisenchlorid, in Gegenwart von Ammoniak schon durch den Luftsauerstoff wird Thiocarvacrol zu Dicarvacryldisulfid (s. u.) oxydiert (FLESCH). — $AgC_{10}H_{13}S$. *B.* Aus Silbernitrat und überschüssigem Thiocarvacrol in Alkohol (FLESCH). Gelber feinkrystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — $Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von Thiocarvacrol mit Quecksilberoxyd oder aus Thiocarvacrol und wenig Quecksilberchlorid in Alkohol (FLESCH). Sternförmig vereinigte Nadeln. F: 109° (FITTICA, *A.* 172, 327). Schwer löslich in Alkohol (FL.). — $ClHgC_{10}H_{13}S$. *B.* Beim Eingießen einer alkoh. Lösung von Thiocarvacrol in überschüssige alkoholische Sublimatlösung (FLESCH). — $AgC_{10}H_{13}S + AgNO_3$. *B.* Gießt man eine alkoh. Lösung von Thiocarvacrol in überschüssige Silberlösung, so entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt (FLESCH; FLEISCHER, KEKULÉ).

Methyl-carvacryl-sulfid $C_{11}H_{16}S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiocarvacrolnatrium und Methyljodid in Äther (BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 179). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 244°. D: 0,986.

Dicarvacryldisulfid $C_{20}H_{26}S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S-]_2$. *B.* Eine alkal. Lösung von Thiocarvacrol wird mit Jod versetzt (FLESCH, *B.* 6, 480). — Nicht unzersetzt siedendes Öl.

25. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 5-Methyl-2-isopropyl-phenol, Thymol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Stellungsbezeichnung in den von „Thymol" abgeleiteten Namen: CH_3 (4) — Ring (3, 2, 1, 6, 5) — (1) $-OH$; (6) $-CH(CH_3)_2$.

Vorkommen. Im Öl der Früchte von Ptychotis Ajowan D. C. (HAINES, *J.* 1858, 622; STENHOUSE, *A.* 98, 307; H. MÜLLER, *B.* 2, 130) zu 45—57% (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* 3, 362). Im äther. Öl von Monarda punctata L. (ARPPE, *A.* 58, 41; SCHIMMEL & Co., Bericht vom September 1885, 20; SCHUMANN, KREMERS, *C.* 1897 II, 42), neben Carvacrol (?) (KREMERS, HENDRICKS, *C.* 1899 II, 125). Im Öl von Satureia Thymbra L. (SCH. & Co., Bericht vom Oktober 1889, 55). Im Thymianöl (DOVERI, *A. ch.* [3] 20, 174; *A.* 64, 374; LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 148). Unter nicht näher bekannten Bedingungen enthält jedoch das Thymianöl neben oder an Stelle von Thymol Carvacrol (SCH. & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* 3, 528). Die spanischen Thymianöle, deren Stammpflanze unbekannt ist, enthalten meist nur Carvacrol (SCH. & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* 3, 528). Vorwiegend Thymol enthalten die französischen und deutschen, durch Destillation von Thymus vulgaris L. gewonnenen Öle (SCH. & Co.; vgl. *Gildem.-Hoffm.* 3, 528). Der Thymolgehalt normaler Thymianöle beträgt 20—30% (SCH. & Co., vgl. *Gildem.-Hoffm.* 3, 526). Thymol findet sich ferner im Öle von Origanum floribundum Munby (BATTANDIER, *C.* 1903 I, 234). In geringer Menge (neben wenig Carvacrol) im Öle von Thymus Serpyllum L. (Quendelöl) (JAHNS, *Ar.* 216, 278; *B.* 15, 819; vgl. FEBVE, *C. r.* 92, 1291; *J.* 1881, 1028) und von Thymus capitatus Lk. (SCH. & Co., Bericht vom Oktober 1889, 56).

Bildung. Aus 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Alkalischmelze (DINESMANN, D. R. P. 125097; *C.* 1901 II, 1030). Aus Thymylamin durch Einw. von Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumlösung (WIDMAN, *B.* 15, 170). Durch Einw. von Brom auf Menthon in alkoh. Lösung, neben 2.4-Dibrom-menthon (ODDO, *G.* 27 II, 112). Bei 5 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. 2.4-Dibrom-menthon mit 6 Mol.-Gew. Chinolin (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* 29, 420). Beim Erwärmen von 4.5-Dibrom-menthon (WALLACH, STEINDORFF, *C.* 1903 II, 1373; W., MEISTER, *A.* 382, 276). Durch 18-stdg. Erhitzen von Umbellulon (Syst. No. 620) im Einschlußrohr auf ca. 280° (SEMMLER, *B.* 41, 3993). Aus 4.7-Dimethyl-cumarin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge, neben anderen Produkten (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* 362, 43).

Darstellung. Man schüttelt Thymianöl mit Natronlauge, hebt den ungelösten Anteil ab und fällt die Lösung mit Salzsäure (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 154); das gefällte Thymol wird aus Eisessig umkrystallisiert (MENSCHUTKIN, Ж. 10, 387). Als Ausgangsmaterial zur Darstellung im großen dient meist Ajowanöl (*Gildem.-Hoffm.* 1, 490).

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten. Nach Thymian riechende Platten (aus Eisessig, Essigester oder Aceton). Wachstum von Thymolkrystallen in der Schmelze: GAUBERT, *Z. Kr.* 42, 107. Thymol krystallisiert ditrigonal-skalenoedrisch (POPE, *Soc.* 75, 464; vgl. MILLER, *A.* 93, 269; 98, 310; *Groth, Ch. Kr.* 4, 686). F: 50° (MENSCHUTKIN, Ж.

10, 387), 50,5—51,5° (*Gildem.-Hoffm.* 1, 490), 51,5° (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 320). Änderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **26**, 663. Kp_{760}: 233,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1183), 231,8° (PINETTE, *A.* **243**, 46); Kp_{752}: 232° (korr.) (*Gildem.-Hoffm.*). $D_{4\,vac}^{9,6}$: 0,9816; $D_{4\,vac}^{60,1}$: 0,9257 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177); D_{15}^{15}: 0,9760 (*Gildem.-Hoffm.* 1, 490); $D_{4}^{24,4}$: 0,96895; $D_{4}^{77,3}$: 0,92838 (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 84); D_{4}^{4}: 0,9872; D_{15}^{15}: 0,9790; D_{25}^{25}: 0,9723; D_{50}^{50}: 0,9624; D_{75}^{75}: 0,9549; D_{95}^{95}: 0,9504 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1183). Ausdehnung: R. SCHIFF, *A.* **223**, 260; PINETTE, *A.* **243**, 46. 1 g Thymol löst sich bei 19,4° in 1176,4 ccm Wasser (ZNAREK, *Fr.* **41**, 229). Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 685. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (LALLEMANN, *A. ch.* [3] **49**, 149), Chloroform, Benzol, flüchtigen und fetten Ölen (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 490). 1 g Thymol löst sich bei 15—20° in 0,24—0,28 g Alkohol von 90—91 Vol.-%, in 0,22—0,26 g Äther, in 0,67 bis 0,71 g Chloroform (ZNAREK, *Fr.* **41**, 229). Alkalische Thymollösungen lösen wasserunlösliche organische Stoffe (SCHEUBLE, *A.* **351**, 473). Dichten der Lösungen von Thymol in Benzol: LUMSDEN, *Soc.* **91**, 26. Wärmetönung beim Lösen von Thymol in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Kryoskopisches Verhalten von Thymol in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 544; PATERNÒ, *G.* **19**, 650; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 600; in Anilin und Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 47, 66. $n_{\alpha}^{9,6}$: 1,52277; $n_{\beta}^{9,6}$: 1,53865; $n_{\alpha}^{60,1}$: 1,49127; $n_{\beta}^{60,1}$: 1,50627 (EIJKMAN, *R.* **12**, 177); n_{D}^{20}: 1,52269 (*Gildem.-Hoffm.* 1, 490); $n_{\alpha}^{24,4}$: 1,51453; $n_{D}^{24,4}$: 1,51893; $n_{\gamma}^{24,4}$: 1,53998; $n_{\alpha}^{77,3}$: 1,49189; $n_{D}^{77,3}$: 1,49600; $n_{\beta}^{77,3}$: 1,50665 (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 84). Molekularrefraktion in Benzol, in Aceton und in Methylalkohol: ZOPPELLARI, *G.* **35** I, 355. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 82. Erstarrungswärme: STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 321. Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Thymol bei konstantem Druck: 1353,75 Cal. (ST., R., H.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1239. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **6**, 317. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. Thymol ist leicht löslich in Alkalien (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 154), wird indessen einer natron-alkal. Lösung durch Äther entzogen (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 3994) und läßt sich aus alkal. Lösung mit Wasserdampf abdestillieren (KLAGES, *B.* **32**, 1517). Thymol bindet gasförmiges Ammoniak unter Verflüssigung (LALLEMAND); die Menge des aufgenommenen Ammoniaks beträgt fast 1 Mol.-Gew. (HANTZSCH, *B.* **40**, 3799). Grad der Salzbildung mit Ammoniak in indifferenten Lösungsmitteln: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 242, 2725; HA.

Thymol zerfällt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter Bildung von Propylen und Phosphorsäureestern des m-Kresols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 621; SOUTHWORTH, *A.* **168**, 268; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769). Bei der Destillation des Aluminiumsalzes des Thymols $Al(O\cdot C_{10}H_{13})_3$ werden neben Propylen und m-Kresol auch m.m-Ditolyläther $(C_7H_7)_2O$ und 3.6-Dimethyl-xanthen $C_{15}H_{14}O$[1]) (Syst. No. 2370) erhalten (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 11). Beim Destillieren von Thymolsulfonsäure (erhalten durch Auflösen von Thymol in konz. Schwefelsäure) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure entsteht Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 163; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 50). Thymol wird von Ferrisalzen zu Dithymol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ oxydiert (DIANIN, Ж. **14**, 135; COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **146**, 293; *Bl.* [4] **3**, 587; *C.* **1908** I, 1388; *Ar.* **246**, 327). Dithymol entsteht neben anderen Produkten auch bei der Oxydation von Thymol durch einen Luftstrom in Gegenwart eines Glycerinauszuges von Russula delica (COUSIN, HÉRISSEY, *C.* **1906** I, 352; *Ar.* **246**, 326). Durch Oxydation von thymylschwefelsaurem oder thymylphosphorsaurem Kalium mit alkalischer Permanganatlösung erhält man 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 3306). Beim Schmelzen von Thymol mit Kali entstehen m-Oxy-benzoesäure, Oxyterephthalsäure, 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure und andere Produkte (BARTH, *B.* **11**, 1571). Beim Verschmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd wird Thymol bei 210—220° kaum angegriffen, bei 250—260° dagegen teils verbrannt, teils verharzt (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797). Thymol liefert bei der Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel bei 160° α-Thymomenthol $C_{10}H_{20}O$ (S. 42) (BRUNEL, *C. r.* **137**, 1269; **140**, 252; *Bl.* [3] **33**, 269). Beim Erhitzen von Thymol mit P_2S_5 entsteht p-Cymol (FITTICA, *A.* **172**, 305). Thymol liefert bei der Einw. von Sulfurylchlorid 4-Chlor-thymol (BOCCHI, *G.* **26** II, 403; PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 214). Bei der Einw. von trocknem Chlor auf Thymol entstehen Trichlorthymol und Pentachlorthymol[2]) (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 157). Bei erschöpfender Chlorierung durch Be-

[1]) Die Identität der Verbindung $C_{15}H_{14}O$ von GLADSTONE, TRIBE mit 3.6-Dimethyl-xanthen wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MÖHLAU (*B.* **49**, 168) und RUSSIG (*Z. Ang.* **32**, 37) erkannt.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] werden diese beiden Verbindungen von CROWTHER, MC COMBIE (*Soc.* **103**, 538, 540) als 2.6.6-Trichlor- bezw. 2.5.6.6.4¹-Pentachlor-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) angesprochen.

handlung mit Chlor und anhaltendes Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Chlorjod zerfällt Thymol in Perchlorbenzol, Tetrachlormethan und Hexachloräthan (RUOFF, *B.* **9**, 1497). Einw. von Natriumhypochlorit: COUSIN, *C.* **1902** II, 1504. Aus Thymol und PCl_5 entsteht 3-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-benzol (VONGERICHTEN, *B.* **10**, 1250; **11**, 364). Bei der Bromierung[1]) von Thymol in Eisessig entsteht mit 1 Mol.-Gew. Brom 4-Brom-thymol (PLANCHER, *G.* **23** II, 76); mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (KEHRMANN, *B.* **22**, 3264; vgl. indessen DANNENBERG, *M.* **24**, 68) oder Chloroform (DAHMER, *A.* **333**, 355) entsteht 2.4-Dibrom-thymol. Läßt man überschüssiges Brom in Gegenwart von Eisenpulver (DAHMER, *A.* **333**, 355) oder in Gegenwart von etwas Aluminium (BODROUX, *C. r.* **128**, 1284) einwirken, so entsteht 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol. Einw. von Natriumhypobromit: COUSIN, *C.* **1902** II, 1504. Bei der Einw. der berechneten Menge Jod auf eine ammoniakalische Lösung von Thymol entsteht 4-Jod-thymol (WILLGERODT, KOENBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 290); nach KALLE & Co. (D. R. P. 107509; *C.* **1900** I, 1087) läßt sich dasselbe auch durch Einw. von 2 At.-Gew. Jod auf eine natronalkalische Lösung von Thymol erhalten (vgl. dagegen MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2320). Eine ätzalkalische Thymollösung vermag 4 Atome Jod zu binden; hierbei entsteht ein roter Niederschlag, der unter dem Namen „Aristol" als Jodoformersatz Verwendung findet und beim Kochen mit Wasser oder Alkali einen Teil seines Jods unter Übergang in eine ledergelbe Verbindung $C_{20}H_{24}O_2I_2$ (S. 536) verliert; vgl. dazu: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2316; **23**, 2754; CARSWELL, *Chem. N.* **68**, 87, 153, 166, 181; *B.* **27** Ref., 81; BAYER & Co., D. R. P. 49739; *Frdl.* **2**, 505; DANNENBERG, *M.* **24**, 68; BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1405. Thymol verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung etwa 4 Atome Jod (ORLOW, *Ж.* **36**, 1205; *C.* **1907** I, 1194). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Thymol entsteht ausschließlich Thymol-sulfonsäure-(4) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 45; vgl. auch MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] **13**, 172). Konz. Schwefelsäure verwandelt Thymol bei niedriger Temperatur in Thymol-sulfonsäure-(4) und wenig Thymol-sulfonsäure-(2) (E., LAT.; CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 344; vgl. LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 150). Beim Sulfurieren mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstehen nur Thymol-sulfonsäure-(4) und wenig Disulfonsäure (?) (STEBBINS, *Am. Soc.* **21**, 276). Durch Behandlung von Thymol mit einem Gemisch von konz. und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhielten ENGELHARDT und LATSCHINOW Thymol-disulfonsäure und eine γ-Thymolsulfonsäure (?) (vgl. dazu LAL.; CL., K.). Bei langsamem Zusatz von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (20%iger Lösung in Eisessig) zu einer gekühlten Lösung von Thymol in Eisessig entstehen 4-Nitro-thymol und 2-Nitro-thymol (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 793 Anm.). Erwärmt man eine wäßr. Lösung von Thymol-sulfonsäure-(4), erhalten durch Auflösen von Thymol in konz. Schwefelsäure, mit Salpetersäure auf höchstens 50°, so erhält man ebenfalls 4-Nitro-thymol (LIEBERMANN, *B.* **10**, 612); läßt man auf die wäßr. Sulfonsäurelösung 4 Mol.-Gew. Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur einwirken, so entsteht 2.4-Dinitro-thymol (SCHWARZ, *M.* **19**, 146; vgl. LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 152; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1871**, 261; LIEBERMANN, *B.* **10**, 611; MAZZARA, *G.* **20**, 141). Versucht man noch eine dritte NO_2-Gruppe in das Molekül des Thymols einzuführen, indem man eine Lösung von 2.4-Dinitro-thymol in konz. Schwefelsäure vorsichtig mit rauchender Salpetersäure versetzt (LALLEMAND; MALDOTTI, *G.* **30** II, 365), so entsteht 2.4.6-Trinitro-m-kresol (ARMSTRONG, RENNIE, *Chem. N.* **47**, 115; LARTER, *P. Ch. S.* No. 240; *Chem. N.* **84**, 23). Thymol reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung (SCHIFF, *B.* **8**, 1500), am besten in alkoh. Salzsäure (KLAGES, *B.* **32**, 1518), unter Bildung von 4-Nitroso-thymol (s. bei Thymochinon, Syst. No. 671a). Bei der Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure auf Thymol entsteht Thymolchroin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1855) (LIEBERMANN, *B.* **7**, 1100; DECKER, SSOLONINA, *B.* **35**, 3225; **36**, 2893). — Kocht man Thymol in eisessighaltigem Alkohol mit Mercuriacetat, so erhält man die Acetate des Hydroxymercurithymols $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot Hg\cdot OH$ und des Bis-hydroxymercuri-thymols $(CH_3)_2CH\cdot C_6H(CH_3)(OH)(Hg\cdot OH)_2$ (Syst. No. 2350) (DIMROTH, *B.* **35**, 2865). Über Verbindungen aus Thymol und Mercurinitrat vgl.: LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 154; MERCK, D. R. P. 48539; *Frdl.* **2**, 550. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Thymol in etwas über 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge entsteht p-Thymotinalkohol $(HO\cdot CH_2)^2C_6H_2(OH)^5(CH_3)^1[CH(CH_3)_2]^4$ (Syst. No. 557) (MANASSE, *B.* **27**, 2412; **35**, 3846; BAYER & Co. D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). Durch Behandlung von Thymol mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol bildet sich 4-Piperidinomethyl-thymol (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **44**, 278; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 288; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99). Einw. von Formaldehyd auf Thymol in Gegenwart von Salzsäure und darauffolgende Jodierung des Reaktionsproduktes: HENNING, D. R. P. 99610; *C.* **1899** I, 463. Geschwindigkeit der Esterifizierung von Thymol durch Essigsäure: MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 222; *B.* **31**, 1428; durch Essigsäure-

$$HO-\langle\;\rangle-N:\langle\;\rangle:O \quad (\text{mit } CH(CH_3)_2 \text{ oben und } CH_3 \text{ unten an jedem Ring})$$

---

[1]) Vgl. dazu die Arbeit von JOST, RICHTER (*B.* **56**, 119), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

anhydrid: DOBROCHOTOW, Ж. 27, 346; PANOW, Ж. 35, 96; C. 1903 I, 1129. Beim Erhitzen von Thymol mit Acetylchlorid am Rückflußkühler entsteht Essigsäure-thymylester (PATERNÒ, G. 5, 14). Thymol reagiert mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$ unter Bildung von 4-Aceto-thymol (EIJKMAN, C. 1904 I, 1597). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Thymol und Acetylchlorid in Nitrobenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BEHN, D. R. P. 95901; C. 1898 I, 1223). Beim Erhitzen von Thymol mit Natrium und Kohlensäure entsteht o-Thymotinsäure $C_6H_2(CH_3)^1(CO_2H)^2(OH)^3[CH(CH_3)_2]^4$ (KOLBE, LAUTEMANN, A. 115, 205; vgl. RICHTER, J. pr. [2] 27, 503); die Ausbeute ist besser bei Anwendung von Toluol als Lösungsmittel (ODDO, MAMELI, R. A. L. [5] 10 II, 240, 241; PUXEDDU, G. 36 II, 306) und quantitativ in Xylol (SPALLINO, PROVENZAL, G. 39 II, 326). Beim Erhitzen von Thymol mit Alkali, Wasser und CCl_4 unter Druck auf 100° entsteht p-Thymotinsäure $C_6H_2(CH_3)(CO_2H)^2[CH(CH_3)_2]^4(OH)^5$ (KOBEK, B. 16, 2102). Über einen Farbstoff aus Thymol, Glycerin und H_2SO_4 (Thymolglycerein), der Wolle und Seide violett färbt, vgl. REICHL, J. 1880, 621. Darst. eines Kondensationsproduktes von Thymol mit Embeliasäure (Syst. No. 4865), das als Heilmittel gegen Wurmkrankheiten dienen soll: KREWEL & Co., D. R. P. 194810; C. 1908 I, 1345.

Physiologisches Verhalten. Thymol geht im Organismus des Menschen (BLUM, H. 16, 514) und des Kaninchens (KATSUYAMA, HATA, B. 31, 2583) in Thymolglykuronsäure über, die als Dichlorthymolglykuronsäure (S. 540) isoliert werden kann (BLUM, H. 16, 515). Thymol wirkt stärker antiseptisch als Phenol und die Kresole; da es ziemlich schwer löslich und schwer resorbierbar ist, ist es relativ ungiftig (H. H. MEYER und R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin-Wien 1921], S. 584). 2—8 g werden vom Menschen gut vertragen; infolge der Darmdesinfektion verschwindet die Phenolschwefelsäure aus dem Harn (MARTINI, *Annali universali di medicina e chirurgia, Parte originale* 279, 81; J. Th. 1887, 239).

Thymol findet Verwendung als Darmdesinfiziens, als Anthelminticum und als Zusatz zu Mundwässern.

Reaktionen. Versetzt man in der gleichen Menge konz. Schwefelsäure gelöstes Thymol sofort mit konz. Schwefelsäure, der vorher 5% festes Kaliumnitrit zugesetzt wurde, so färbt sich die Lösung zunächst grün, dann blau (LIEBERMANN, B. 7, 249, 806, 1100). Thymol gibt bei einer Verdünnung von 1: 100 bis 1: 1000 in Gegenwart von etwas Ammoniak mit Natriumhypobromit eine grüne Färbung (DEHN, SCOTT, Am. Soc. 30, 1420). Übergießt man eine Mischung von 0,01 g Thymol und 0,01 g Natriumhydroxyd mit 20 Tropfen Chloroform, so entsteht eine feurig rote, haltbare Färbung (F. A. FLÜCKIGER, Reactionen [Berlin 1892], S. 156). Eine wäßr. Thymollösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und gibt mit Bromwasser nur eine milchige Trübung (ROBBERT, J. Th. 1881, 109). Versetzt man eine wäßr. Thymollösung erst mit $^1/_2$ Vol. Eisessig und dann mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rotviolett (HAMMARSTEN, ROBBERT, J. Th. 1881, 109; Fr. 21, 576). Die rote Lösung zeigt ein breites Absorptionsband bei E und ein schwächeres und schmäleres bei D (WOLFF, Fr. 22, 96). Thymol gibt in wäßr.-alkoh. Lösung beim tropfenweisen Versetzen mit einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung einen citronengelben, weiß werdenden Niederschlag; bei allmählichem Zusatz einer wäßr. Lösung von Thymol zu der überschüssigen ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung erfolgt goldgelbe Färbung, nach 24 Stdn. geringer ockergelber Niederschlag (CANDUSSIO, Ch. Z. 24, 300). Verhalten des Thymols gegen verschiedene Reagenzien: HIRSCHSOHN, B. 14, 2306; Fr. 22, 574. Zur Identifizierung des Thymols eignet sich die bei 161—162° schmelzende Nitrosoverbindung, die entsteht, wenn man eine eiskalte Lösung von 10 g Thymol in 30 g gesättigter alkoh. Salzsäure mit einer konz. wäßr. Lösung von 5 g Natriumnitrit versetzt (KLAGES, B. 32, 1518; vgl. BAEYER, B. 26, 647; BORNTRÄGER, Fr. 29, 573).

Prüfung von Thymol auf Reinheit s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 515.

Bestimmung des Thymolgehaltes ätherischer Öle. Man mischt eine gewogene Menge des Öles mit dem gleichen Vol. Petroläther und ermittelt die Abnahme des Volumens dieser Lösung beim Ausschütteln mit 5%iger Kalilauge, sobald die Lösung die Reaktion von FLÜCKIGER (s. o.) nicht mehr gibt. Genauer wird die Bestimmung, wenn die alkal. Lösung noch mit Jod versetzt und der Überschuß des Jods zurücktitriert wird; 1 Mol.-Gew. Thymol verbraucht 4 At.-Gew. Jod (KREMERS, SCHREINER, C. 1897 II, 147; vgl. MESSINGER, VORTMANN, B. 23, 2754; MESSINGER, J. pr. [2] 61, 247). Die KOPPESCHAARsche Methode zur Bestimmung von Phenol durch Bromierung (s. bei Phenol, S. 135) ist auch auf Thymol anwendbar; 1 Mol.-Gew. Thymol verbraucht 4 At.-Gew. Brom (ZDAREK, Fr. 41, 227, 553).

Metallderivate des Thymols. $NaC_{10}H_{13}O$. *B.* Durch Zusatz von Thymol zu einer Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol und Abdestillieren des Alkohols bei 150° (BISCHOFF, B. 33, 1249, 1271). Graues hygroskopisches Pulver (B.). Läßt sich aus der wäßr. Lösung durch Äther zum Teil ausschütteln (STOERMER, KIPPE, B. 36, 3995). — $Al(C_{10}H_{13}O)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Thymol mit Aluminium in Gegenwart von Jod (GLADSTONE, TRIBE, Soc. 39, 9). Thermische Zersetzung s. S. 533. — $Cl_2Al\cdot C_{10}H_{13}O$. *B.* Durch

$^1/_2$-stdg. Kochen von 20 g Thymol mit 80 ccm CS_2 und 17 g $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183). Krystalle. F: 142—145°. Leicht löslich in CS_2 und absol. Alkohol, schwer in Chloroform.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2I_2 = HC{<}{CHI\cdot C(CH_3) \atop C(C_3H_7)\cdot CO}{>}C\cdot C{<}{C(CH_3)\cdot CHI \atop CO\cdot C(C_3H_7)}{>}CH$ (?). *B.* Man kocht den beim Versetzen einer alkal. Thymollösung mit Jod-Jodkaliumlösung ausfallenden roten Niederschlag („Aristol") längere Zeit mit Wasser oder Alkali (MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2316; DANNENBERG, *M.* **24**, 73). — Ledergelb, amorph. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Methyl-thymyl-äther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thymol und Methyljodid in Methylalkohol (PATERNÒ, *G.* **5**, 15). Durch Reduktion von 3-Methoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol mit Natrium und Alkohol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 732). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 214° (B., T.); Kp_{760}: 216,2° (PINETTE, *A.* **243**, 47); $Kp_{761,3}$: 216,7° (PA.). D^0: 0,954 (PA.), 0,9541 (B., T.); D^0: 0,9531 (PI.); D^{100}: 0,869 (PA.). Ausdehnung: PI. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1524,571 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 26). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) oder mit Eisessig-Bromwasserstoff Thymol (B., T.).

Äthyl-thymyl-äther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymol, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BAMBERGER, *B.* **19**, 1820) oder alkohol. Natriumäthylatlösung (DECKER, SSOLONINA, *B.* **35**, 3219). — Kp_{712}: 218° (BA.); Kp_{754}: 219—220° (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 26); Kp_{760}: 226,9° (PINETTE, *A.* **243**, 48); Kp: 224—228° (D., S.). D_0^0: 0,9334. Ausdehnung: PI. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1680,142 Cal. (ST., R., H., *J. pr.* [2] **35**, 26). — Zerfällt bei 360—400° allmählich in Thymol und Äthylen (BA.). Durch Einw. von roter Salpetersäure in Eisessig entsteht die Verbindung

$${C_2H_5 \atop O_3N}{>}O{:}C_6H_2(C_3H_7)(CH_3){:}N({:}O)\cdot C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5 + HNO_3$$

(Syst. No. 1855) (D., S.). Äthylthymyläther löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 565).

Propyl-thymyl-äther $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Thymol mit Propyljodid und gepulvertem Ätzkali (PINETTE, *A.* **243**, 32). — Kp_{760}: 243°. D_0^0: 0,9276. Ausdehnung: PINETTE, *A.* **243**, 48.

[γ-Brom-propyl]-thymyl-äther $C_{13}H_{19}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Thymolnatrium und Trimethylenbromid (E. MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Kp_6: 197°.

Butyl-thymyl-äther $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Thymol mit Butyljodid und gepulvertem Ätzkali (PINETTE, *A.* **243**, 32). — Kp_{760}: 258,3°. D_0^0: 0,9230. Ausdehnung: PI., *A.* **243**, 48.

[ε-Brom-n-amyl]-thymyl-äther $C_{15}H_{23}OBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Thymolnatrium und 1.5-Dibrom-pentan (E. MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Kp_6: 190°.

[d-Amyl]-thymyl-äther $C_{15}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymolnatrium und akt. Amyljodid (aus dem Amylalkohol von CLAUDON; vgl. Bd. I, S. 386) (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 140). — Kp: 250—260°. D^{18}: 0,934. n_D^{17}: 1,5056. $[\alpha]_D^{18}$: +4,17°.

Isoamyl-thymyl-äther $C_{15}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol und Isoamyljodid durch alkoh. Kalilauge (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 43). Durch Kochen von Thymolkalium mit Isoamyljodid und Isoamylalkohol unter einem Überdruck von 20 cm Quecksilber (COSTA, *G.* **19**, 488). — $Kp_{746,5}$: 242—243° (korr.) (C.). D_4^{14}: 0,90346 (C.). n_α^{14}: 1,48831; n_D^{14}: 1,49230; n_γ^{14}: 1,51019 (C.).

n-Heptyl-thymyl-äther $C_{17}H_{28}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\text{-}CH_3$. Kp_{760}: 306,7°; D_0^0: 0,9097; Ausdehnung: PINETTE, *A.* **243**, 49.

n-Octyl-thymyl-äther $C_{18}H_{30}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Kp_{760}: 319,8°; D_0^0: 0,9026; Ausdehnung: PINETTE, *A.* **243**, 49.

Phenyl-thymyl-äther $C_{16}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thymolkalium und Brombenzol in Gegenwart von etwas Kupfer bei 200° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 89). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 176°; Kp_{766}: 297°. D^{15}: 1,0113.

Benzyl-thymyl-äther $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thymolnatrium und Benzylchlorid (SSOLONINA, Ж. **39**, 752; *C.* **1907** II, 2044). — Kp_{35}: 221—223°. D_{18}^{18}: 1,0063. n_D^{20}: 1,5511.

Äthylenglykol-dithymyläther $C_{22}H_{30}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Kochen von Thymol mit alkoh. Kali und Äthylenbromid (PATERNÒ, *G.* **5**, 16). — Tafeln (aus Äther). F: 99°.

Glycerin-$\alpha.\alpha'$-dithymyläther $C_{23}H_{32}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot OH$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Thymol in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (BOYD, MARLE, *Soc.* **95**, 1808). — Krystalle. F: 41,5—42°. Kp_{23}: 270°.

Formaldehyd-methyl-thymyl-acetal, Methylenglykol-methyl-thymyl-äther, Methoxymethyl-thymyl-äther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thymolnatrium und Chlordimethyläther (HOEHRING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909 I**, 1681). — Kp_{24}: 131—131,5°. Kp_{753}: 237—238°. D^{16}: 0,9805.

Formaldehyd-dithymylacetal, Methylenglykol-dithymyläther $C_{21}H_{28}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_2CH_2$. *B.* Aus Methylenchlorid und Thymolnatrium bei 100° (ARNHOLD, *A.* **240**, 203). — F: 36°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. D^{50}: 0,979.

Trichloracetaldehyd-monothymylacetal, [$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-thymyl-äther, Chloralthymolat $C_{12}H_{15}O_2Cl_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Thymol und Chloral (MAZZARA, *G.* **13**, 272). — F: 130—134°.

Thymoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thymolnatrium und Chloracetal (STOERMER, *A.* **312**, 306). — Kp: 280° bis 281°.

Essigsäure-thymylester, Thymylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Thymol und Acetylchlorid (PATERNÒ, *G.* **5**, 14). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die Magnesiumverbindung aus Thymol und Alkylmagnesiumchlorid (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* **1905 II**, 1060; *B.* **39**, 1749). — $Kp_{757,4}$: 244,7° (P.); Kp: 242—243° (H.). D^0: 1,009; D^{100}: 0,924 (P.).

Trichloressigsäure-thymylester $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und Thymolnatrium in Gegenwart von Petroläther (ANSELMINO *C.* **1907 I**, 339). — Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich blaugrün färbt. Kp_{12}: 110° bis 111°. Siedet unter normalem Druck nicht unzersetzt. Unlöslich in Alkalien. — Wird sehr leicht verseift; liefert bei der Digestion mit Anilin Thymol und Trichloracetanilid.

α-Brom-propionsäure-thymylester $C_{13}H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäurebromid und Thymol in siedendem Benzol (BISCHOFF, KOWERSKI, *B.* **39**, 3843). — Öl. Kp_{12}: 155° (korr.).

α-Brom-buttersäure-thymylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäurebromid und Thymol in siedendem Benzol (BI., KO., *B.* **39**, 3844). — Öl. Kp_{12}: 162° (korr.).

α-Brom-isobuttersäure-thymylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. Öl. Kp_{12}: 151° (korr.) (BI., KO., *B.* **39**, 3844).

α-Brom-isovaleriansäure-thymylester $C_{15}H_{21}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Kp_{12}: 156° (korr.) (BI., KO., *B.* **39**, 3844).

Oxalsäure-äthylester-thymylester $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymol und Äthoxalylchlorid (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3447). — Öl. Kp_{10}: 168°.

Oxalsäure-dithymylester $C_{22}H_{26}O_4 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Thymol, Oxalsäure und $POCl_3$ in Benzol (BI., VON H., *B.* **35**, 3446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51°. Leicht löslich.

Bernsteinsäure-monothymylester $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thymolnatrium und Bernsteinsäureanhydrid in Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 654; WELLCOME, D. R. P. 111297; *C.* **1900 II**, 550). — Krystallaggregate (aus Chloroform-Petroläther). F: 121—122° (SCH.; W.).

Bernsteinsäure-dithymylester $C_{24}H_{30}O_4 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Bernsteinsäure, Thymol und $POCl_3$ (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4081). — Nadeln. F: 63°. Kp: oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Kohlensäure-äthylester-thymylester, Äthyl-thymyl-carbonat $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt Thymolnatrium (dargestellt durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Thymol und Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome, schließlich auf 200°) mit überschüssigem Chlorameisensäureester (A. RICHTER, *J. pr.* [2] **27**, 504). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 259—262° (R.); Kp_{25}: 145—154° (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 822). D^0: 1,1524 (M.). n_D: 1,49981 (M.). Mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform (R.). — Liefert beim Erhitzen mit festem Phenolnatrium auf 200° Thymol, Phenetol und Natriumsalicylat (R.).

Kohlensäure-dithymylester, Dithymyl-carbonat $C_{21}H_{26}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_2CO$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Äthyl-thymyl-carbonat auf 300° (BENDER, *B.* **19**, 2268). Beim Einleiten von Phosgen in eine wäßr. Lösung von Thymolnatrium (A. RICHTER, *J. pr.* [2] **27**, 505). — Nadeln oder Prismen. F: 48° (R.), 60° (B.). Destilliert unzersetzt

(R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform (R.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170—180° in Thymol und Natriumcarbonat (R.). Beim Erhitzen mit Phenolnatrium auf 180—190° entstehen Thymol und etwas Salicylsäure (R.).

Kohlensäure-thymylester-chlorid, Chlorameisensäure-thymylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot COCl$. *B.* Aus alkal. Thymollösung und Phosgen in Toluol (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] 21, 728). — Flüssig. Kp_{25}: 122—124° (B., M.), 129° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 91, 302).

Kohlensäure-thymylester-amid, Carbamidsäure-thymylester $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Chlorameisensäurethymylester (A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 506). Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid auf Thymol in Äther (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 58129; *Frdl.* 3, 851). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (R.), 133° (v. H.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol (R.).

Kohlensäure-thymylester-ureid, Allophansäure-thymylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thymol und überschüssigem Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* 244, 44). — Warzenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 190°.

Monothiokohlensäure-O.O-dithymylester $C_{21}H_{26}O_2S = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_2CS$. *B.* Aus Thymol in alkal. Lösung und Thiophosgen (ECKENROTH, KOCK, *B.* 27, 3411). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Äther und Kohlenstofftetrachlorid.

Thymoxyessigsäure, Thymylätherglykolsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thymol, Chloressigsäure und Natronlauge (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 159; SPICA, *G.* 10, 341). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 145° (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 360), 147—148° (SP.), 148° (SA.). Destilliert nicht ganz unzersetzt (SA.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (SA.), in Alkohol und Äther (SA.; SP.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkali auf 240—250° 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure bezw. Oxyterephthalsäure und m-Oxy-benzoesäure (LENERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* 4, 151). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Flockiger Niederschlag aus mikroskopischen Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (SP.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Wird bei 120—130° wasserfrei. Löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Alkohol (SP.). — $Pb(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gummiartig wird und sich oberhalb 100° zersetzt. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in warmem Wasser (SP.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymoxyessigsäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (SPICA, *G.* 10, 344). — Bleibt bei 0° flüssig. Kp: 290° (unkorr.). Setzt nach einigen Tagen einen weißen, bei ca. 100° schmelzenden Niederschlag ab.

Amid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thymoxyessigsäureäthylester und wäßr. Ammoniak (SPICA, *G.* 10, 345). — Prismen (aus Wasser). F: 96—97°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Äther.

α-Thymoxy-propionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 150 g 50%ige Kalilauge in ein Gemisch von 20 g Thymol und 20 g α-Chlor-propionsäure ein (SCICHILONE, *G.* 12, 50). — Tafeln (aus Äther-Ligroin). F: 48° (S.), 68,5—69° (BISCHOFF, *B.* 33, 1273). — $AgC_{13}H_{17}O_3$. Amorph (S.). — Bariumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (S.).

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymolnatrium und α-Brom-propionsäure-äthylester (B., *B.* 33, 1272). — Öl. Kp_{760}: 267—272°.

Thymylester $C_{23}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-thymylester und Thymolnatrium in siedendem Xylol (BISCHOFF, KOWERSKI, *B.* 39, 3845). — Dickes hellgelbes Öl. Kp_{15}: 217°.

α-Thymoxy-buttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Prismen (aus Äther-Ligroin). F: 74—76,5° (B., *B.* 33, 1273).

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{772}: 273° bis 278° (B., *B.* 33, 1273).

Thymylester $C_{24}H_{32}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Dickes hellgelbes Öl. Kp_{15}: 222,5° (korr.) (BISCHOFF, KOWERSKI, *B.* 39, 3845).

α-Thymoxy-isobuttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters, der aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Thymolnatrium entsteht (BISCHOFF, *B.* 33, 1273). Beim Erwärmen von Thymol mit Aceton, Chloroform und Natriumhydroxyd (BARGELLINI, *R. A. L.* 15 I, 586; *G.* 36 II, 337). — Nadeln. F: 69—70° (BA.), 69—71° (BI.).

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{760}: 258° bis 263° (BISCHOFF, *B.* 33, 1273).

Thymylester $C_{24}H_{32}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Hellgelbes dickes Öl. Kp_{15}: 218° (korr.) (BISCHOFF, KOWERSKI, *B.* **39**, 3845).

α-Thymoxy-isovaleriansäure $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Kp_{60}: 228—229° (geringe Zers.) (B., *B.* **33**, 1274).

Äthylester $C_{17}H_{26}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Kp_{760}: 275—283° (B., *B.* **33**, 1273).

Thymylester $C_{25}H_{34}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes hellgelbes Öl. Kp_{15}: 221,5° (korr.) (BISCHOFF, KOWERSKI, *B.* **39**, 3845).

Thymoxy-fumarsäure $C_{14}H_{16}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 920). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure 5-Methyl-8-isopropyl-chromon-carbonsäure-(2).

Diäthylester $C_{18}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thymolnatrium (hergestellt durch Lösen von Natrium in Thymol) und Chlorfumarsäurediäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 919). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 194°. D_4^{14}: 1,0493.

Schwefelsäure-monothymylester, Thymylschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot SO_3H$. — Kaliumsalz $KC_{10}H_{13}O_4S$. *B.* Aus Thymol, Kalilauge und Kaliumpyrosulfat (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 3307). Seideglänzende Fäden (aus Alkohol). F: 80° (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 49). Leicht löslich in absol. Alkohol (H., K.). Ist nur in alkal. Lösung beständig (H., K.).

Phosphorsäure-monothymylester, Monothymylphosphorsäure $C_{10}H_{15}O_4P = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Thymylphosphorsäure-dichlorid (s. u.) mit Wasser (DISCALZO, *G.* **15**, 279). — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Thymol und HPO_3. — $BaC_{10}H_{13}O_4P + 4H_2O$. Blättchen. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt in der Wärme leicht in Thymol und Bariumphosphat.

Phosphorsäure-dithymylester, Dithymylphosphorsäure $C_{20}H_{27}O_4P = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_2PO \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von Phosphorsäure-dithymylester-chlorid (s. u.) mit Wasser (DISCALZO, *G.* **15**, 280). Aus Trithymylphosphat und alkoh. Kali (D.). — Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak, leicht in Soda (D.). — $NaC_{20}H_{26}O_4P$ (KREYSLER, *B.* **18**, 1705). Nadeln. F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — $BaC_{40}H_{52}O_8P_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 21° lösen 0,197 Tle. Salz; sehr leicht löslich in Alkohol (D.). Schmeckt sehr bitter (D.).

Phosphorsäure-trithymylester, Trithymylphosphat $C_{30}H_{39}O_4P = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_3PO$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Thymol und 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1869**, 44; KREYSLER, *B.* **18**, 1705). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 59° (E., L.; K.).

Phosphorsäure-dithymylester-chlorid, Dithymylphosphorsäure-chlorid $C_{20}H_{26}O_3ClP = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_2POCl$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Thymol mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (DISCALZO, *G.* **15**, 280). — Flüssig. Kp_{320}: 330—340°.

Phosphorsäure-thymylester-dichlorid, Thymylphosphorsäure-dichlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Thymol mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (DISCALZO, *G.* **15**, 278). — Flüssig. Kp_{300}: 246—249°. Destilliert unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 280—285°.

Orthokieselsäure-tetrathymylester, Tetrathymyl-orthosilicat $C_{40}H_{52}O_4Si = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_4Si$. *B.* Durch Erwärmen von Siliciumtetrachlorid mit überschüssigem Thymol, zuletzt bis über 200° (HERTKORN, *B.* **16**, 1693). — Prismen (aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). F: 47—48°. Kp: 450°; $Kp_{59,5}$: 340—345°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Orthotitansäure-tetrathymylester, Tetrathymyl-orthotitanat $C_{40}H_{52}O_4Ti = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_4Ti$. *B.* Aus Thymol und Titantetrachlorid in Benzol (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 498). — Krystallwarzen (aus viel Petroläther + wenig Benzol). Zerfließt und zersetzt sich leicht an der Luft. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Phenol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäureanhydrid, schwer in Petroläther, Essigester, Aceton. — Wird durch Wasser, Basen und Säuren verseift.

6-Chlor-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 34-Chlor-thymol $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid in 1 Mol.-Gew. Thymol (BOCCHI, *G.* **26** II, 403; PERATONER, CONNORELLI, *G.* **28** I, 214). — Tafeln (aus Ligroin). F: 58—60° (B.). 62—64° (P., C.). — Wird durch Verreiben mit Mangandioxyd und eiskalter konz. Schwefelsäure in Thymochinon übergeführt (P., C.).

Methyläther $C_{11}H_{15}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-thymol, Methyljodid und KOH (PERATONER, CONDORELLI, *G.* 26 I, 215). Aus Thymolmethyläther und Sulfurylchlorid (P., ORTOLEVA, *G.* 26 I, 228). — $Kp_{760,2}$: 251° (korr.). — Wird von $KMnO_4$ nicht oxydiert.

Acetat $C_{12}H_{15}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-thymol und Essigsäureanhydrid (BOCCHI, *G.* 26 II, 404). — Flüssig.

2.6-Dichlor-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4-Dichlor-thymol $C_{10}H_{12}OCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6HCl_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Dichlorthymolglykuronsäure (s. u.) mit 5%iger Schwefelsäure (BLUM, *H.* 16, 518). — Gelbes Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

[2.4-Dichlor-thymol]-glykuronsäure $C_{16}H_{22}O_8Cl_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6HCl_2(CH_3) \cdot O \cdot CH(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt Harn von Menschen (BLUM, *H.* 16, 515) oder Kaninchen (KATSUYAMA, HATA, *B.* 31, 2583), denen Thymol eingegeben wurde, mit konz. Salzsäure und verd. Natriumhypochloritlösung und läßt 4 Tage stehen. — Nadeln. F: 118° (K., H.), 125—126° (B.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (B.). $[\alpha]_D$: —66° 11′ (1,139 g in 14,84 g Alkohol) (B.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Dichlorthymol und Glykuronsäure (B.). — $Ba(C_{16}H_{21}O_8Cl_2)_2$ (getrocknet) (B.; K., H.). Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser (K., H.).

x.x.x-Trichlor-thymol[1] $C_{10}H_{11}OCl_3 = C_{10}H_{10}Cl_3 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Thymol (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 157). — Citronengelbe Prismen (aus Ätheralkohol). F: 61°. Zersetzt sich gegen 180°. Wenig löslich in Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in eine alkalilösliche Verbindung über, die bei 45° schmilzt und bei 250° ohne Zersetzung überdestilliert.

x.x.x.x.x-Pentachlor-thymol[2] $C_{10}H_9OCl_5 = C_{10}H_8Cl_5 \cdot OH$. *B.* Bei anhaltender Einw. von Chlor auf Thymol im diffusen Licht (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 158). — Farblose Krystalle. F: 98°. — Bei der Zersetzung durch Wärme wurden Tetrachlor-m-kresol (S. 382), Propylen, Kohlenoxyd und Methan erhalten.

2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Brom-thymol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) und verd. Salzsäure bei 150° (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 347). — Flüssig. Kp: 240° (unkorr.).

Äthyläther $C_{12}H_{17}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-[2-brom-4-amino-thymyl]-äther mit Äthylnitrit (MAZZARA, VIGHI, *G.* 19, 336). — Flüssig.

6-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Brom-thymol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung des Benzoats, das aus Thymylbenzoat und Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht, mit alkoh. Kalilauge (MAZZARA, *G.* 18, 516). Man tröpfelt 26 g Brom (gelöst in 26 g Eisessig) in eine abgekühlte Lösung von 25 g Thymol in 50 g Eisessig, gießt dann allmählich in eine konz. Lösung von Ammoniumcarbonat und krystallisiert den abgepreßten Niederschlag aus Ligroin um (PLANCHER, *G.* 23 II, 76). — Tafeln (aus Ligroin). F: 55—56° (M.; P.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (M.). — Liefert mit PBr_5 2.5-Dibrom-1-methyl-4-isopropyl-benzol (M.). Versetzt man eine alkal. Lösung von 4-Brom-thymol mit Jod-Jodkaliumlösung, so entsteht ein erdbeerfarbener Niederschlag, der sich rasch entfärbt und in eine ledergelbe Verbindung $C_{20}H_{24}O_2BrI$ (s. u.) übergeht (DANNENBERG, *M.* 24, 76). 4-Brom-thymol liefert mit Natriumnitrit und Eisessig 2-Brom-4-nitro-thymol (DAHMER, *A.* 333, 357).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2BrI = HC \lessgtr \begin{matrix} CHBr \cdot C(CH_3) \\ C(C_3H_7) \cdot CO \end{matrix} > C \cdot C \lessgtr \begin{matrix} C(CH_3) \cdot CHI \\ CO \cdot C(C_3H_7) \end{matrix} > CH$ (?). *B.* Man versetzt eine alkal. Lösung von 4-Brom-thymol mit Jod-Jodkaliumlösung und erwärmt nach dem Auftreten eines erdbeerfarbenen Niederschlages auf 35—40° bis zu dessen Entfärbung (DANNENBERG, *M.* 24, 76). — Ledergelb.

6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Methyl-[4-brom-thymyl]-äther $C_{11}H_{15}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-thymol und Methyljodid in Methylalkohol (MAZZARA, *G.* 18, 518). — Farbloses Öl.

---

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von CROWTHER, MC COMBIE (*Soc.* 103, 538, 543] als 2.6.6-Trichlor-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) erkannt. Für die Verbindung vom F: 45° wurde die Formel eines 2.4.6-Trichlor-m-kresols bewiesen.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von CROWTHER, MC COMBIE (*Soc.* 103, 540, 545) als 2.5.6.6.4[1]-Pentachlor-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) erkannt.

6-Brom-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, [4-Brom-thymyl]-acetat $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-thymol und Acetylchlorid (MAZZARA, *G.* 18, 517). — Flüssig.

Phosphorsäure-tris-[4-brom-thymyl]-ester $C_{30}H_{36}O_4Br_3P = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O]_3PO$. *B.* Aus 4-Brom-thymol und PCl_5 (PLANCHER, *G.* 23 II, 70). — Nadeln (aus Ätheralkohol). F: 94—95°.

2.6-Dibrom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4-Dibrom-thymol $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 Tln. Thymol in 40 Tln. Chloroform mit der in Chloroform gelösten berechneten Menge Brom (DAHMER, *A.* 333, 354). Durch Destillation von 2.6-Dibrom-p-menthadien-(1.4)-on-(3) (?) (s. u.) im Vakuum (DANNENBERG, *M.* 24, 69). Durch Erwärmen einer alkal. Thymollösung mit Natriumbromid-bromat und darauffolgendes Ansäuern (DANNENBERG, *M.* 24, 69). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf Thymol-sulfonsäure-(4) (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] 43, 345). — Öl. Erstarrungspunkt: —12° bis —13° (DAN.). Kp_{17-20}: 180—186° (DAN.); Kp_{34}: 187—188° (DAH.). Leicht löslich in Alkalien (DAN.). — Liefert mit Natriumnitrit + Eisessig 2-Brom-4-nitro-thymol (DAH.). Bei der Einw. von Jod-Jodkaliumlösung auf eine alkal. Lösung von 2.4-Dibromthymol entsteht ein Produkt der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_2BrI$ (DAN.).

Desmotrope Form (?) des 2.4-Dibrom-thymols, 2.6-Dibrom-p-menthadien-(1.4)-on-(3) (?) $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CHBr \cdot CH \\ CBr — CO \end{smallmatrix} C \cdot CH(CH_3)_2$ (?) [1]. *B.* Aus Thymol durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (DANNENBERG, *M.* 24, 68). — Bernsteingelbes, bei —14° zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Öl. Unlöslich in Alkalien. — Liefert bei der Destillation im Vakuum 2.4-Dibrom-thymol. Reagiert mit Alkalien unter Abscheidung eines gelblichweißen Niederschlages.

2.6-Dibrom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Methyl-[2.4-dibrom-thymyl]-äther $C_{11}H_{14}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-thymol, CH_3I und methylalkoholischem Kali (PELLACANI, *G.* 22 II, 583). — Bleibt bei —18° flüssig.

Äthylenglykol-bis-[2.4-dibrom-thymyl]-äther $C_{22}H_{26}O_2Br_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-thymol, Äthylenbromid und alkoh. Kalilauge (PELLACANI, *G.* 22 II, 584). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151—153°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Petroläther.

2.6-Dibrom-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, [2.4-Dibrom-thymyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-thymol und Essigsäureanhydrid bei 160—170° (PELLACANI, *G.* 22 II, 585). — Krystalle (aus Eisessig + Wasser). F: 54—55° (DAHMER, *A.* 333, 355). Sehr leicht löslich (D.).

2.5.6.4¹.4².4²-Hexabrom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4.5.6¹.6².6²-Hexabrom-thymol [2]) $C_{10}H_8OBr_6 = (CH_3)(CHBr_2)CBr \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Menthon, das sich in einer Kältemischung befindet, neben 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (BAEYER, SEUFFERT, *B.* 34, 41). Durch Bromieren von 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol in Eisessiglösung (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* 41, 372). — Krystalle (aus Chloroform). F: 148—149° (Zers.) (B., S.), 152° (FR., FI.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Benzin und Ligroin (B., S.). Nicht ohne Zersetzung in Alkalien löslich (B., S.). — Wird durch wasserhaltige Reagenzien, z. B. verd. Alkohol, Natriumdicarbonatlösung oder Natriumdisulfitlösung unter vorübergehender Rotfärbung in Pentabromdehydrothymol $C_{10}H_7OBr_5$ (S. 578) verwandelt (B., S.). Liefert mit alkoh. Kalilauge Tetrabrom-dimethylcumaron (B., S.). Durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht (bei Gegenwart von etwas H_2SO_4) das zugehörige Acetat $C_{12}H_{10}O_2Br_6$ (s. u.), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aber das Acetat des Pentabromdehydrothymols (B., S.).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2Br_6 = (CH_3)(CHBr_2)CBr \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Hexabromthymol und überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in der Kälte (BAEYER, SEUFFERT, *B.* 34, 46). — Krystallmasse (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, schwer in Äther und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Tetrabrom-dimethyl-cumaron. Kann mit Chinolin gekocht werden, ohne HBr abzuspalten.

6-Jod-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Jod-thymol $C_{10}H_{13}OI = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 8,5 g festem Jod in eine kalte Lösung

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben JOST, RICHTER (*B.* 56, 119) nachgewiesen, daß das vermeintliche 2.6-Dibrom-p-menthadien-(1.4)-on-(3) nur unreines 2.4-Dibrom-thymol war.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Verb. von FRIES (*A.* 372, 206) als 2.6.4¹.4².4².4²¹-Hexabrom-3-oxy-1-methyl-4-methoäthyl-benzol $(CH_2Br)(CHBr_2)CBr \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$ erkannt worden.

von 5 g Thymol in 6 ccm konz. Ammoniak + 2 ccm Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 290). Aus Thymol, gelöst in Natronlauge, und Jodjodkaliumlösung (KALLE & Co., D. R. P. 107509; *C.* **1900** I, 1087; vgl. indessen MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2320). — Nadeln. F: 68—69° (K. & Co.), 69° (W., Ko.). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (W., Ko.). — Liefert mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit wäßr. Eisenchloridlösung Thymochinon (W., Ko.). Mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht 4-Nitro-thymol (W., Ko.). Konz. Schwefelsäure verwandelt in Thymol-sulfonsäure-(4) (W., Ko.).

Äthyläther $C_{12}H_{17}OI = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Kaliumverbindung des 4-Jod-thymols mit Äthyljodid (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 293). — F: 52°. Etwas löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin.

Pikryläther $C_{16}H_{14}O_7N_3I = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 4-Jod-thymols und Pikrylchlorid in Alkohol (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 295). — Krystallbüschel (aus Eisessig). F: 155°. Löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Ligroin und heißem Alkohol.

Acetat $C_{12}H_{15}O_2I = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 4-Jod-thymols und Acetylchlorid in Äther (WILLGERODT, KORNBLUM, *J. pr.* [2] **39**, 294). — Nadeln (aus Eisessig). F: 71°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitroso-thymol $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO)(CH_3)\cdot OH$ ist desmotrop mit Thymochinon-monoxim-(1) $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(:O):N\cdot OH$, Syst. No. 671a.

2-Nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Nitro-thymol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-thymol bei langsamem Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig zu einer kalten Lösung von Thymol in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 793 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 119°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Bromieren entsteht 2-Brom-4-nitro-thymol.

Äthyläther $C_{12}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Entamidieren des Äthyl-[2-nitro-4-amino-thymyl]-äthers (Syst. No. 1855) (GAEBEL, *B.* **35**, 2797). — Hellgelbe Flüssigkeit. Flüchtig mit Wasserdampf.

6-Nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitro-thymol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitroso-thymol mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1501) oder mit kalter verd. Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 107). Beim Erwärmen einer wäßr. Thymolsulfonsäurelösung mit Salpetersäure auf höchstens 50° (LIEBERMANN, *B.* **10**, 612). Neben 2-Nitro-thymol bei langsamem Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig zu einer kalten Lösung von Thymol in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 793 Anm.). — Farblose, bläulich fluorescierende (L.) Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 137° (SCHI.), 140° (L.; R.), 140° bis 142° (K., SCHÖ.). Bindet bei Zimmertemperatur 1 Mol.-Gew. Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Beim Bromieren entsteht 2-Brom-4-nitro-thymol (R.). — Ammoniumsalz und Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser (L.).

Äthyläther $C_{12}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-thymol und Äthylhalogeniden in alkal. Lösung (L. HOFFMANN, E. HOFFMANN, D. R. P. 67568; *Frdl.* **3**, 909; Chem. Fabr. Bettenhausen, MARQUART & SCHULZ, D. R. P. 71159; *Frdl.* **3**, 910). Durch Nitrierung von Äthylthymyläther in Eisessig oder durch Einw. von Salpetersäure auf 3-Äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (L. H., E. H.). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 60—61°; leicht löslich in Alkohol und Äther (L. H., E. H.; Chem. Fabr. Bettenhausen, M. & SCH.; GAEBEL, *B.* **35**, 2798). Flüchtig mit Wasserdampf (L. H., E. H.).

2-Chlor-6-nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Chlor-4-nitro-thymol $C_{10}H_{12}O_3NCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6HCl(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von fein verteiltem 3-Chlor-thymochinon-oxim-(1) mit verd. kalter Salpetersäure (D: 1,2) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 106). Aus 4-Nitro-thymol und 1 Mol.-Gew. Chlor in Eisessiglösung (K., SCH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in kaltem Ligroin.

2-Brom-6-nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Brom-4-nitro-thymol $C_{10}H_{12}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-thymol und Brom in Eisessig (MAZZARA, DISCALZO, *G.* **16**, 196; KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 108; ROBERTSON, *Soc.* **93**, 793). Durch Bromieren von 2-Nitro-thymol (R.). Beim Nitrieren von 2-Brom-thymol (R.). Beim Nitrieren von 10 g 4-Brom-thymol in eiskaltem Eisessig mit 3,31 g Salpetersäure (D: 1,46) (MAZZARA, *G.* **18**, 519; **19**, 62, 160; R.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Eisessiglösung von 4-Brom-thymol oder 2.4-Dibrom-thymol (DAHMER, *A.* **333**, 357; R.). Durch Oxydation von fein verteiltem 3-Brom-thymochinon-oxim-(1) mit verd. kalter

Salpetersäure (D: 1,1) (K., SCH., *A.* **310**, 107). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin); gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 107—108° (M., *G.* **19**, 62), 109° (K., SCH.; R.), 109—111° (D.). — Läßt sich (durch folgeweise Reduktion und Oxydation) in 3-Brom-thymochinon (F: 48°) überführen (MAZZARA, DISCALZO, *G.* **18**, 196; vgl. KEHRMANN, *B.* **22**, 3265; M., *G.* **19**, 164). — $KC_{10}H_{11}O_3NBr + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln (M., *G.* **19**, 63).

Äthyläther $C_{12}H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Brom-4-nitro-thymols und Äthyljodid in Alkohol (MAZZARA, *G.* **19**, 64). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67—69°.

2.6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4-Dinitro-thymol $C_{10}H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von 4-Nitroso-thymol mit konz. Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1501). Aus 4-Nitroso-thymol und N_2O_4 in Äther (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 308). Durch Behandeln von 4-Brom-thymol mit konz. Salpetersäure (MAZZARA, *G.* **19**, 68, 160). Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Salpetersäure (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **49**, 152; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1871**, 261; SCHWARZ, *M.* **19**, 146). Aus 2-Brom-thymol-sulfonsäure-(4) durch konz. Salpetersäure (CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 348). — *Darst.* Man erwärmt 50 g Thymol einige Stunden mit 70 g Schwefelsäure von 65° Bé., löst die nach dem Erkalten erstarrte Masse in 1 Liter Wasser, filtriert und erwärmt das Filtrat mit einem Gemisch aus 70 g Salpetersäure (D: 1,47) und dem gleichen Vol. Wasser auf 90°; das ausgeschiedene Öl erstarrt beim Erkalten und wird aus Petroläther umkrystallisiert; Ausbeute: 70 g (= 87,5% der Theorie) (MAZZARA, *G.* **20**, 141). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 55° (LAL.; M.). Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol oder Äther (LAL.). 2.4-Dinitro-thymol gibt bei Zimmertemperatur mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak ein orangefarbenes Salz, bei —15° mit 3 Mol.-Gew. Ammoniak ein gelbes Salz (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $KC_{10}H_{11}O_5N_2$. Gelbe Nadeln (LIEBERMANN, *B.* **10**, 611). Wenig löslich in Wasser (LALLEMAND). Riecht intensiv nach Wacholder (GAEBEL, *B.* **35**, 2793). — $AgC_{10}H_{11}O_5N_2$. Kanariengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (LIE.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_5N_2)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol (LIE.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_5N_2)_2 + 3H_2O$. Orangerote Nadeln (LIE.). Schwer löslich in Wasser (E., LATSCH.). — $Pb(C_{10}H_{11}O_5N_2)_2$ (LAL.).

Äthyläther $C_{12}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.6-Dinitro-thymols mit Alkohol und Äthyljodid bei 140—150° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **10**, 1218). Aus dem Silbersalz, Äthyljodid und etwas Alkohol auf dem Wasserbade (GAEBEL, *B.* **35**, 2794). — Tafeln (aus Alkohol). F: 52—53° (L., E.), 53—54° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L., E.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° entsteht 2.6-Dinitro-3-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol (MAZZARA, *G.* **19**, 161).

Acetat $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitrothymol und Acetylchlorid (MAZZARA, *G.* **20**, 145). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Löslich in Äther, Chloroform und Petroläther.

3-Sulfhydryl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Thiothymol, Thymylmercaptan $C_{10}H_{14}S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SH$. *B.* Aus Thymol und P_2S_5 (FITTICA, *A.* **172**, 305, 325). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 230—231°. D: 0,989. — Wird von Salpetersäure (D: 1,2) zu 4-Methyl-benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) oxydiert. — $Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. Grünliche Krystalle (aus Alkohol). F: 78°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $Pb(C_{10}H_{13}S)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

26. ***1¹-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, p-Isopropyl-benzylalkohol, Cuminalkohol, Cuminylalkohol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Cuminol durch alkoh. Kalilauge (KRAUT, *A.* **92**, 66). Bei der elektrolytischen Reduktion von Cuminol in saurer Lösung (LAW, *Soc.* **91**, 760). Durch Erwärmen von Sabinolglycerin (Syst. No. 576) mit sehr verd. Säuren (SEMMLER, *B.* **33**, 1461). — *Darst.* Man kocht 1 Vol. Cuminol mit 4—5 Vol. alkoh. Kali, das durch Lösen von 1 Tl. KOH in 3 Tln. gewöhnlichem Alkohol hergestellt wird, 1 Stde., fügt nach dem Erkalten Wasser hinzu, destilliert im Dampfstrom und schüttelt das Destillat mit Äther aus. Man verdunstet die äther. Lösung und läßt den Rückstand 1—2 Tage unter häufigem Schütteln mit $NaHSO_3$ stehen. Dann nimmt man den Cuminalkohol mit Äther auf, wäscht die äther. Lösung nacheinander mit sehr verd. Sodalösung, salzsäurehaltigem und reinem Wasser, entwässert über $CaCl_2$ und destilliert die durch ein trocknes Filter gegossene Lösung (FILETI, *G.* **14**, 498; WIDMAN, *Öf. Sv.* **1887**, 518). — Flüssig. Kp_{760}: 246,6° (korr.) (KR., *A.* **192**, 224), 248,4—248,9° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **89**, 1198). Ist mit Wasserdampf nur langsam flüchtig (KR., *A.* **192**, 224). D_4^4: 0,9869; D_{15}^{15}: 0,9805; D_{25}^{25}: 0,9753; D_{50}^{50}: 0,9661; D_{100}^{100}: 0,9572 (PE., *Soc.* **89**, 1198); D^{15}: 0,9775 (KR., *A.* **192**, 224); D: 0,978 (SE., *B.* **33**, 1461). In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar; unlöslich in Wasser (KR., *A.* **92**, 68). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 477. n_D: 1,5217 (SE., *B.* **33**, 1461). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **89**,

1242. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 310. — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in stark alkalischer Lösung entstehen Oxyisopropylbenzoesäure $(CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ und Terephthalsäure (WIDMAN). Liefert bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub Cymol (KR., *A.* **192**, 224). Wird von alkoh. Kalilauge nicht angegriffen (R. MEYER, *B.* **10**, 153; KR., *A.* **192**, 223). Geht beim Erhitzen mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure (gleiche Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser) auf 200° in Dicuminyläther über (F., *G.* **12**, 501); in der gleichen Weise wirken kleine Mengen $ZnCl_2$ oder B_2O_3 (F., *G.* **12**, 498), sowie AgCl, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiCl_2$, $PbBr_2$ (ODDO, *G.* **31** I, 368). — Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 370.

Äthyl-cuminyl-äther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cuminylchlorid (Bd. V, S. 423) und alkoh. Kalilauge (ERRERA, *G.* **14**, 282). — Flüssig. Kp: 227°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure 3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd.

Dicuminyläther $C_{20}H_{26}O = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminalkohol mit kleinen Mengen anorganischer Stoffe, wie verd. Schwefelsäure, B_2O_3, $ZnCl_2$ (FILETI, *G.* **14**, 498, 501), AgCl, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiCl_2$, $PbBr_2$ (ODDO, *G.* **31** I, 368). Aus Cuminylchlorid und der Natriumverbindung des Cuminalkohols (F., *G.* **14**, 500). — *Darst.* Man erhitzt Cuminalkohol, dem 1—2 Tropfen verd. Schwefelsäure (gleiche Volumina Wasser und konz. Schwefelsäure) zugesetzt sind, 15 Minuten auf 200° und destilliert hierauf, wobei der oberhalb 300° übergehende Anteil besonders aufgefangen wird (F.). — Ölig. $Kp_{0,5}$: 254° (O., *G.* **31** I, 373). — Kp: ca. 350°; zerfällt beim Sieden teilweise in Cymol und Cuminol (F.); dieser Zerfall erfolgt unter gewöhnlichem Druck bei 370° fast quantitativ (F.).

Essigsäure-cuminylester, Cuminylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cuminalkohol mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1887**, 523). — Flüssig. Kp_{751}: 250° (unkorr.). D^{17}: 1,002. — Liefert beim Nitrieren ein o- und ein m-Nitroderivat.

Carbamidsäure-cuminylester $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Cuminylchlorid beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol; bei der Destillation mit Wasser geht das Cuminylchlorid allein über (SPICA, *G.* **5**, 394; *J.* **1875**, 414). — Prismen. F: 88—89°. Verflüchtigt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, in Alkohol und Äther.

3-Nitro-1¹-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Nitro-4-isopropyl-benzylalkohol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Tl. 3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd mit 1 Tl. Kali und 2 Tln. Wasser (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1887**, 520). — Gelbes Öl.

27. ***4¹-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-p-tolyl-carbinol, β-Oxy-β-p-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluylsäureäthylester und $CH_3\cdot MgI$ in Äther (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 652). — Öl. Kp_{16}: 111—112°.

2-Chlor-4¹-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{10}H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem Carvolin (Syst. No. 1855) durch eine Lösung von Cuprochlorid in konz. Salzsäure (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 281). — F: 50—51°. Kp: 245—249°; Kp_{12}: 120° bis 124°. — Wird von CrO_3 in Eisessiglösung bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure zu 3-Chlor-4-methyl-acetophenon oxydiert. Liefert in Chloroformlösung mit PCl_5 eine ölige Dichlorverbindung (Kp: 230—234°).

28. ***4²-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, β-p-Tolyl-propylalkohol, α-Oxy-β-p-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des α-p-Tolyl-propionaldehyds in wäßr.-alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (ERRERA, *G.* **21** I, 85). — Flüssig. Kp: 239°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4²-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-benzol in siedendem Eisessig mit Silberacetat (E., *G.* **21** I, 87). — Flüssig. Kp: 242—244°.

29. ***3-Oxy-1-methyl-x-isopropyl-benzol, 3-Methyl-x-isopropyl-phenol, Isopropyl-m-kresol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 10 g m-Kresol, 7 g Isopropylalkohol und 20—25 g wasserfreiem Magnesiumchlorid in geschlossenem Rohr 2 Stdn. auf 180° und dann 6—8 Stdn. auf 200°, indem man zeitweise durch Öffnen des Rohres die entstandenen Gase entfernt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser und Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Öl fraktioniert und der bei 210—260° siedende Anteil mit verd. Kalilauge behandelt, wobei 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol ungelöst bleibt. Die alkal. Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Salzsäure übersättigt. Das gefällte Öl fraktioniert man (MAZZARA, *G.* **12**, 505). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 237,7°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-x-isopropyl-phenol, CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge (M., *G.* **12**, 507). — Flüssig. Kp: 215—220°.

Isopropyläther $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-x-isopropyl-phenol und 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und wasserfreiem Magnesiumchlorid im geschlossenen Rohr auf 180° bis 200° (MAZZARA, *G.* **12**, 505, 508). — Flüssig. Kp: 230—235°. — Wird von HI in 3-Methyl-x-isopropyl-phenol und Isopropyljodid zerlegt.

x-Nitroso-3-oxy-1-methyl-x-isopropyl-benzol bezw. **Methyl-isopropyl-chinon-oxim** $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(NO)(CH_3) \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(:O)(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 671a.

30. ***4(?)-Oxy-1.3-diäthyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4?) mit Kaliumhydroxyd (VOSWINKEL, *B.* **21**, 2830). — Flüssig. Kp: 225°. Wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

31. ***5-Oxy-1.3-diäthyl-benzol, 3.5-Diäthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Man mischt je 300 g Phenol und Diäthyläther unter Kühlung mit 1200 g $AlCl_3$ und erwärmt dann auf 145° bis zum Eintritt der Reaktion (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2392). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 77°. Kp: 239°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$.

2.4.6-Tribrom-5-oxy-1.3-diäthyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-3.5-diäthyl-phenol $C_{10}H_{11}OBr_3 = (C_2H_5)_2C_6Br_3 \cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von 3.5-Diäthyl-phenol in Eisessig (J., R., *B.* **32**, 2392). — Nadeln (aus Eisessig). F: 128°.

2.4.6-Trinitro-5-oxy-1.3-diäthyl-benzol, 2.4.6-Trinitro-3.5-diäthyl-phenol $C_{10}H_{11}O_7N_3 = (C_2H_5)_2C_6(NO_2)_3 \cdot OH$. *B.* Durch Zufügen von rauchender Salpetersäure zur gekühlten Eisessiglösung des 3.5-Diäthyl-phenols (J., R., *B.* **32**, 2392). — Gelbe Blätter oder durchsichtige Rhomboeder (aus Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; in Wasser schwieriger löslich als Pikrinsäure.

32. ***2-Oxy-1.4-diäthyl-benzol, 2.5-Diäthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (VOSWINKEL, *B.* **22**, 317). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{17}: 126—127°.

2-Sulfhydryl-1.4-diäthyl-benzol, 2.5-Diäthyl-phenylmercaptan $C_{10}H_{14}S = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von 1.4-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid (VOSWINKEL, *B.* **22**, 317). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 113°.

33. ***1¹-Oxy-1.4-diäthyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von p-Äthyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2250). — Dickes Öl. Kp_{14}: 119,5°. D_4^{18}: 0,9737.

4¹-Brom-1¹-oxy-1.4-diäthyl-benzol $C_{10}H_{13}OBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 1¹.4¹-Dioxy-1.4-diäthyl-benzol $C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_3]_2$ und konz. Bromwasserstoffsäure (INGLE, *B.* **27**, 2528). — Nädelchen. F: 136°.

34. ***4¹-Oxy-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 410). — Öl. Kp: 255—260°.

35. ***3(?)-Oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2(C_2H_5)C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Durch Schmelzen des Kaliumsalzes der 1.4-Dimethyl-2-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3?) mit Kaliumhydroxyd (STAHL, *B.* **23**, 990). — F: 37°. Kp: 245°. Wird durch $FeCl_3$ intensiv grün gefärbt.

36. ***2¹-Oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1639). — Öl. Kp_{12}: 114°; Kp_{759}: 229°. D_4^{16}: 0,9747.

2².2².2²-Trichlor-2¹-oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, Trichlormethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus p-Xylol, Chloral und $AlCl_3$ (DINESMANN, *C. r.* **141**, 201, 202). Aus Chloral und [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 298). — Krystalle. F: 61—61,5° (D.). Kp_{10}: 158° (S.). — Liefert beim Kochen mit Pottaschelösung 2.5-Dimethyl-benzaldehyd neben Chloroform und α-Oxy-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-essigsäure $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (D.).

Acetat $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. F: 85—87° (D., *C. r.* **141**, 202).

37. ***2^1-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2248). — Dickes Öl. Kp_{12}: 118°. D_4^{13}: 0,9863.

38. ***5-Oxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, 2.3.4.5-Tetramethyl-phenol, Prehnitenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_4C_6H\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (TÖHL, *B.* **21**, 907). Aus 5-Amino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (LIMPACH, *B.* **21**, 645). — Nadeln (aus Ligroin oder wäßr. Alkohol). F: 80—81° (L.), 86° bis 87° (T.). Kp: 248—250° (L.), 266° (korr.) (T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Ligroin (T.). Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (T.).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetramethyl-phenol und Acetylchlorid in Eisessig (T., *B.* **21**, 907). — Prismen (aus Ligroin). F: 56—57°.

6-Brom-5-oxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, 6-Brom-2.3.4.5-tetramethyl-phenol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_4C_6Br\cdot OH$. Nadeln. F: 151° (T., *B.* **21**, 907).

39. ***4-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_4C_6H\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1150. — *B.* Aus 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (HOFMANN, *B.* **17**, 1916; vgl. N., B.). — Krystalle. F: 80—81° (H.; N., B.). — Liefert beim Destillieren mit Braunstein und verd. Schwefelsäure ein Chinon (H.).

Identisch mit vorstehender Verbindung ist vielleicht das Isodurenol $C_{10}H_{14}O$, das JACOBSEN (*B.* **15**, 1854) beim Schmelzen von isodurolsulfonsaurem Natrium mit Kaliumhydroxyd erhielt. — Grobkrystallinische Masse. F: 108°. Wird von Eisenchlorid in wäßr. Lösung gar nicht gefärbt, in alkoh. Lösung entsteht aber eine schwach gelbgrüne Färbung.

4-Äthoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung mit Alkohol (HOFMANN, *B.* **17**, 1917). — Flüssig. Kp: 236—237°.

3^1-Chlor-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_3(CH_2Cl)C_6H\cdot OH$. *B.* Aus 4.$3^1$-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol in Benzol durch Chlorwasserstoff (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 365). — Nadeln. F: 99—100°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin.

Acetat $C_{12}H_{15}O_2Cl = (CH_3)_3(CH_2Cl)C_6H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 116—117° (Z., v. H., *A.* **353**, 366).

3^1-Brom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_3(CH_2Br)C_6H\cdot OH$. *B.* Aus 4.$3^1$-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol in Benzol mit Bromwasserstoff (Z., v. H., *A.* **353**, 364). — Nadeln (aus Benzin). F: 107—107,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Bis-[6-oxy-2.3.5-trimethyl-phenyl]-methan. Liefert in äther. Lösung mit verd. Natronlauge die Verbindung $OC{<}{\scriptstyle C(:CH_2)\cdot C(CH_3) \atop \scriptstyle C(CH_3)=\!=\!=CH}{>}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 640) und ihr Polymeres $(C_{10}H_{12}O)_3$. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich das Acetat (s. u.). Beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat entsteht 4-Oxy-3^1-acetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 4.3^1-Diacetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol.

Acetat $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_3(CH_2Br)C_6H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3^1-Brom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol durch Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Z., v. H., *A.* **353**, 366). — Nadeln. F: 127—128°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

6.3^1-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3)_3(CH_2Br)C_6Br\cdot OH$.

a) Präparat von Auwers. *B.* Man läßt zu einer Lösung von 4.3^1-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol in Chloroform ca. 10 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm Brom in 10 ccm) tropfen (AUWERS, *A.* **344**, 279). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 134° bis 135°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

b) Präparat von Zincke, Hohorst. *B.* Man erwärmt 5 g 4.3^1-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit 25 ccm eines mit HBr gesättigten Eisessigs gelinde und behandelt das nach einiger Zeit sich ausscheidende Reaktionsprodukt mit 4 ccm Brom (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 372). — Nadeln (aus Benzin). F: 111—112°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, ziemlich schwer in Benzin.

6.3^1-Dibrom-4-acetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_3(CH_2Br)C_6Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6.$3^1$-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol vom

Schmelzpunkt 111—112°, Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 373). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzin). F: 135—136°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

40. ***5¹-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 3.4.5-Trimethyl-benzylalkohol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem 3.4.5-Trimethyl-benzylamin in Wasser mit $NaNO_2$ (KRÖMER, *B.* **24**, 2413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

41. ***3-Oxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 2.3.5.6-Tetramethyl-phenol, Durenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_4C_6H \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von durolsulfonsaurem Natrium mit KOH (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2843). Aus Durochinon durch Destillation über Zinkstaub (OTTE, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2116 Anm.). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°; Kp: 249—250° (korr.); leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (J., SCH.).

6-Brom-3-oxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, eso-Brom-durenol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_4C_6Br \cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Durenol (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2844). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6-Nitro-3-oxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, eso-Nitro-durenol $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_4C_6(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Durenol in eiskalte Salpetersäure (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2844). — F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Bis-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-sulfon $C_{20}H_{26}O_2S = [(CH_3)_4C_6H]_2SO_2$. *B.* Aus Durol und HSO_3Cl in der Kälte (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2843). — Prismen (aus Alkohol). F: 37°. Destilliert unzersetzt im Vakuum. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Wird von konz. Salzsäure bei 200° glatt in Durol und H_2SO_4 gespalten.

42. ***1¹-Oxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-benzylalkohol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem 2.4.5-Trimethyl-benzylamin in Wasser durch $NaNO_2$ (KRÖMER, *B.* **24**, 2411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

43. ***Oxy-dicyclopentadien-dihydrid*** $C_{10}H_{14}O =$ HC——CH—CH——CH_2 / HC·CH_2·CH—CH·CH_2·CH·OH (?)

Nitro-oxy-dicyclopentadien-dihydrid $C_{10}H_{13}O_3N =$ HC——CH—CH——CH·NO_2 / HC·CH_2·CH—CH·CH_2·CH·OH (?)
B. Man zersetzt die beim Erwärmen von Dicyclopentadien-dinitrür (Bd. V, S. 496) mit verd. Natronlauge entstehende Natriumverbindung durch Säuren (RULE, *Soc.* **93**, 1563). — Halbfeste Masse. — $NaC_{10}H_{12}O_3N$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitro-methoxy-dicyclopentadien-dihydrid $C_{11}H_{15}O_3N = C_{10}H_{12}(NO_2)(O \cdot CH_3)$. *B.* Man trägt Dicyclopentadien-pseudonitrosit (Bd. V, S. 496) in warme methylalkoholische Kalilauge ein und zerlegt das entstandene Kaliumsalz mit CO_2 (WIELAND, STENZL, *A.* **380**, 320). Man kocht Dicyclopentadien-pseudonitrosit mit überschüssigem Natriummethylat und zersetzt das entstehende Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure (RULE, *Soc.* **93**, 1562). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Ligroin); Tafeln (aus Petroläther). F: 64° (R.), 68° W., S.). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser (W., S.).

6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

1. ***1¹-Oxy-1-[1¹-metho-butyl]-benzol, Methyl-propyl-phenyl-carbinol, β-Oxy-β-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylmagnesiumjodid und Acetophenon in Äther; man erhitzt das Reaktionsprodukt nach Verjagen des Äthers 6 Stdn. auf 100° und behandelt die gallertartige Masse mit Eiswasser (KLAGES, *B.* **35**, 2643). — Öl. Kp_{14}: 112—113°; Kp_{760}: 216°. $D_4^{21,5}$: 0,9723.

2. ***1²-Oxy-1-[1²-metho-butyl]-benzol, Methyl-äthyl-benzyl-carbinol, β-Oxy-β-methyl-α-phenyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Methyläthylketon in Äther (KONOWALOW, Ж. **36**, 229; *C.* **1904 I**, 1496). — Kp: 235—238° (geringe Zers.). D_0^0: 0,9927; D_0^{20}: 0,9754. n_D^{20}: 1,51817.

3. ***1²¹-Oxy-1-[1²-metho-butyl]-benzol, β-Benzyl-butylalkohol, α-Oxy-β-benzyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Butylalkohol und

Natriumbenzylat bei 220° (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 944; *C.* **1908** II, 866). — Öl von schwach fliederartigem Geruch. Kp: 258—261° (korr.). D^{20}: 0,9780. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 230° Äthyl-benzyl-essigsäure.

Äthyläther $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von α-Benzylacetessigester in wäßr.-alkoh.-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode, neben anderen Produkten (TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313, 3316). — Öl von äther. Geruch. Kp: 156—162°.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp: 275—276° (korr.) (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 945; *C.* **1908** II, 866).

4. ***1¹-Oxy-1-isoamyl-benzol, Isobutyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-isoamylalkohol, δ-Oxy-β-methyl-δ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf die äther. Lösung von Isobutylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1323; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467), oder Isobutylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **37**, 2316), oder Isobutylmagnesiumchlorid (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 354). Durch Einw. von Benzoesäuremethylester oder von Benzoylchlorid auf Isobutylmagnesiumchlorid in Äther (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3117). Durch Reduktion des Isovalerylbenzols mit Natrium und Alkohol (K., *B.* **37**, 2316). — Dickflüssiges Öl. Kp_9: 122° (G.); Kp_{14}: 121,5—122,5° (SCH.); Kp_{21}: 126° (K.); Kp_{22}: 134—135°; Kp_{746}: 235—236° (T.). D^0: 0,9726; $D_4^{17,6}$: 0,9597 (G.); D_4^{0}: 0,9667; D_4^{19}: 0,9537 (SCH.); D_4^{17}: 0,9567 (K.). $n_D^{17,6}$: 1,50798 (G.); n_D^{19}: 1,50327 (SCH.).

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_9: 125—126° (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467).

5. ***1³-Oxy-1-isoamyl-benzol, Dimethyl-β-phenäthyl-carbinol, β-Oxy-β-methyl-δ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man fügt 15 g Benzylaceton zur Lösung von 2,4 g Magnesium und 16 g Methyljodid in 50 g Äther und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (KLAGES, *B.* **37**, 2314). — Terpineolartig riechendes Öl. Kp_{13}: 121°. — Gibt bei sukzessiver Behandlung mit Chlorwasserstoff und mit Pyridin β-Methyl-δ-phenyl-β-butylen.

6. ***4-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-pentan*** $C_{11}H_{16}O = (C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von γ.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan $(C_2H_5)_2\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2$ mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110° (DIANIN, Ж. **23**, 537; *B.* **25** Ref., 336). Bei 24-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus Diäthylketon, Phenol und Salzsäure (D: 1,19) auf 100° im geschlossenen Gefäß (D.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79,5—80°. $Kp_{773,5}$: 253°. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

7. ***1¹-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol, Diäthyl-phenyl-carbinol, γ-Oxy-γ-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Man sättigt die äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid mit CO_2 unter Eiskühlung und läßt Äthylmagnesiumbromid auf die entstandene Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot MgBr$ einwirken; daneben entstehen Äthyl-diphenyl-carbinol und γ-Phenyl-β-amylen (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 154; *Bl.* [3] **31**, 755). Durch Einw. der äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid auf Benzoesäure (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* **1906** I, 720), oder von Äthylmagnesiumjodid auf benzoesaures Natrium (B., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid in äther. Lösung auf Benzoesäureäthylester (KLAGES, *B.* **36**, 3692). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Acetolbenzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, neben dem α-Methyl-α-äthyl-äthylenglykol (KLING, *C. r.* **137**, 758; *Bl.* [3] **31**, 17; *A. ch.* [8] **5**, 486). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid in Äther auf Äthylphenylketon (KLA., *B.* **36**, 3692). Durch Einw. von Natrium und Quecksilberdiäthyl auf Benzoesäuremethylester in Äther in Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2720). — Flüssig. Erstarrt noch nicht bei —17° (G.). Kp_{10}: 125—127° (KLING); Kp_{11}: 101—102° (G.); Kp_{12}: 110° (B.); Kp_{14}: 107—109°; Kp_{762}: 223—224° (KLA.); Kp_{15}: 109° (SCH.). D^0: 1,0029; D_4^{11}: 0,9936 (G.); D_4^{0}: 0,9986; D_4^{19}: 0,9836 (SCH.); $D_4^{12,5}$: 0,9706 (KLA.). n_D: 1,52672 (G.); n_D^{12}: 1,51655 (KLA.). — Gibt mit Chlorwasserstoff bei 0° γ-Chlor-γ-phenyl-pentan (KLA.).

Verbindung $C_{11}H_{15}\cdot O\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$. Krystalle (KLA.).

8. ***4-Oxy-1-tert.-amyl-benzol, p-tert.-Amyl-phenol, β-Methyl-β-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution der Amylgruppe vgl.: ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *B.* **28**, 407; *A.* **327**, 218; A., RAUFF, *A.* **327**, 201. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen Phenol und käuflichem Amylen (Bd. I, S. 214) mit einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und Eisessig (KOENIGS, *B.* **23**, 3145; A., B., *A.* **327**, 219). Aus Phenol und tert. Amylchlorid mit $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2428). Durch Erhitzen von 100 Tln. Phenol mit 90 Tln. tert. Amyl-

alkohol und 240 Tln. geschmolzenem Zinkchlorid auf 180° (B. FISCHER, GRÜTZNER, *B.* **26**, 1646). Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Isoamylalkohol und $ZnCl_2$ auf 180° (LIEBMANN, *B.* **14**, 1844; **15**, 151; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 17311; *Frdl.* 1, 22). Durch Erwärmen von Phenol mit Chlorameisensäureisoamylester in Gegenwart von Eisenchlorid auf dem Wasserbade (MEISSEL, *B.* **32**, 2423). Durch Diazotieren von p-tert.-Amyl-anilin und Verkochen der Diazoniumverbindung (A., R., *A.* **327**, 219). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 92—93° (L., *B.* 14, 1844), 93° (A., R.), 93—94° (F., GR.). Kp: 248—250° (L., *B.* **14**, 1844), 255° (KREYSLER, *B.* **18**, 1701), 265—267° (korr.) (F., GR.); $Kp_{15,3}$: 138° bis 139° (A., R., *A.* **327**, 219); Kp_{12}: 130,6°; Kp_{11}: 127,6° (A., R., *B.* **28**, 408). Leicht löslich in Alkohol und Äther (F., GR.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 317. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung (F., GR.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Dimethyläthylessigsäure und Dimethyläthylbrenztraubensäure (A., R., *A.* **327**, 203, 207). — $NaC_{11}H_{15}O$. Schuppen (F., GR.).

Methyläther $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-tert.-Amyl-phenol mit überschüssigem Methyljodid und Kaliumhydroxyd, in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* **26**, 1648), oder am Rückflußkühler (KREYSLER, *B.* **18**, 1711). — Flüssig. Kp: 216—217° (K.), 240° bis 241° (F., GR.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Anissäure (K.).

Äthyläther $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von p-tert.-Amyl-phenol (LIEBMANN, *B.* **15**, 1991). — Kp: 259—261°.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von p-tert.-Amyl-phenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FISCHER, GRÜTZNER, *B.* **26**, 1647). — Flüssig. Kp: 264—266°.

Phosphorsäure-tris-[4-tert.-amyl-phenyl]-ester $C_{33}H_{45}O_4P = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O]_3PO$. *B.* Beim Erhitzen von überschüssigem p-tert.-Amyl-phenol mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler (KREYSLER, *B.* **18**, 1701). — Zähflüssiges Öl. Destilliert nur im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Orthokieselsäure-tetrakis-[4-tert.-amyl-phenyl]-ester $C_{44}H_{60}O_4Si = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O]_4Si$. *B.* Aus p-tert.-Amyl-phenol und Siliciumchlorid (HERTKORN, *B.* **18**, 1692). — Flüssig. Kp_{118}: 390—397°.

3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-amyl-benzol $C_{11}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Man löst 30 g p-tert.-Amyl-phenol in 90 g Eisessig und gibt bei 30—35° 120 g 65%ige Salpetersäure hinzu (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 211). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 65°. Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser. — Geht bei der Einw. von konz. Salpetersäure leicht in Pikrinsäure über. Wird durch 25%iges Ammoniak bei 175° in 3.5-Dinitro-4-amino-1-tert.-amyl-benzol übergeführt. — $AgC_{11}H_{13}O_5N_2$. Roter krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol.

Methyläther $C_{12}H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes des 3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-amyl-benzols mit Methyljodid am Rückflußkühler (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 213). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 39°.

9. ***1^1-Oxy-1-[$1^1.1^2$-dimetho-propyl]-benzol, Methyl-isopropyl-phenyl-carbinol, γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Isopropylphenylketon in äther. Lösung (KLAGES, *B.* **36**, 3690). — Öl von citronenartigem Geruch. Kp_{12}: 109—110°; Kp_{760}: 196—198°. $D_4^{13,5}$: 0,9653. $n_D^{13,5}$: 1,51611. — Gibt mit HCl bei 0° γ-Chlor-β-methyl-γ-phenyl-butan.

10. ***1^{1}-Oxy-1-[$1^1.1^2$-dimetho-propyl]-benzol, β-Phenyl-isoamylalkohol, δ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Dimethylatropasäureäthylester $C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$ mit Natrium und Alkohol (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 595). — Dickes, nach Thymian riechendes Öl. Kp_{15}: 127°.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus δ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-butan und Essigsäureanhydrid (B., C., *Bl.* [3] **35**, 595). — Flüssig. Kp_{15}: 134°.

11. ***2^2-Oxy-1-methyl-2-isobutyl-benzol, o-Tolyl-tert.-butylalkohol, β-Oxy-β-o-xylyl-propan*** $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Aceton und o-Xylylmagnesiumbromid in Äther (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1110; *Bl.* [4] **5**, 489). — Terpineolartig riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 125—126°.

12. ***5-Oxy-1-methyl-3-isobutyl-benzol, 3-Methyl-5-isobutyl-phenol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung 3,5 g

Brom, verdünnt mit 5 g CS_2, in das Gemisch aus 10 g 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Syst. No. 619) und 8 g CS_2 ein, verdunstet den CS_2 und erhitzt den Rückstand auf 120° (KNOEVENAGEL, *A*. **288**, 339). — Kp_{20}: 142—144°.

Tribromderivat $C_{11}H_{13}OBr_3$. *B*. Aus 3-Methyl-5-isobutyl-phenol und überschüssigem Brom (KNOEVENAGEL, *A*. **288**, 339). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—130°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol.

13. ***3³-Oxy-1-methyl-3-isobutyl-benzol, m-Tolyl-tert.-butylalkohol, β-Oxy-β-m-xylyl-propan*** $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B*. Durch Einw. von m-Xylylmagnesiumbromid in Äther auf Aceton (CARRÉ, *C. r*. **148**, 1109; *Bl*. [4] **5**, 488). — Terpineolartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 107—108°.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. Man erhitzt m-Tolyl-tert.-butylalkohol mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad (CARRÉ, *C. r*. **148**, 1109; *Bl*. [4] **5**, 488). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 119—120°.

14. Derivat eines ***Tolyl-tert.-butylalkohols, β-Oxy-β-xylyl-propans*** $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ ***mit ungewisser Konstitution der Gruppe*** $CH_3 \cdot C_6H_4-$.

β.β-Dichlor-β-tolyl-tert.-butylalkohol $C_{11}H_{14}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B*. Aus Acetonchloroform $CCl_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, Toluol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr*. [2] **37**, 369. — Hellgelbes Öl. Kp: 245°.

15. ***6-Oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B*. Durch Diazotieren von salzsaurem 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und Verkochen (EFFRONT, *B*. **17**, 2324). Beim Kochen von o-Kresol mit tert. Butylchlorid und $ZnCl_2$ (BAUR, *B*. **27**, 1615). Beim Erhitzen von o-Kresol mit Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ am Rückflußkühler (B.). Beim Schmelzen von 1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Kali (BAUR). — Gelbliche dicke Flüssigkeit. Kp: 235—237°. — Vermag bei der Einw. von Jodjodkalium auf die kalte wäßr. Lösung Jod zu binden, unter Bildung eines gelben Pulvers, das unter dem Namen „Europhen" als Jodoform-Ersatz Verwendung findet (BAYER & Co., D. R. P. 56830; *Frdl*. **3**, 869).

2.4.5-Trinitro-6-oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, $C_{11}H_{13}O_7N_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6(NO_2)_3(CH_3) \cdot OH$. *B*. Beim Eintröpfeln von 6-Oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, gelöst in Eisessig, in stark gekühlte Salpetersäure (BAUR, *B*. **27**, 1614). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

Methyläther $C_{12}H_{15}O_7N_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6(NO_2)_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Durch mehrstündiges Kochen des Silbersalzes des 2.4.5-Trinitro-6-oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols mit Methyljodid in Äther (BAUR, *B*. **27**, 1614). — Nadeln (aus Äther). F: 69—70°.

16. ***1¹-Oxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-benzylalkohol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B*. Durch Kochen von p-tert.-Butyl-benzylbromid mit alkoh. Kali (VERLEY, *Bl*. [3] **19**, 68). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 140°. D^{27}: 0,9282.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. Beim Kochen von p-tert.-Butyl-benzylbromid mit Natriumacetat in alkoh. Lösung (VERLEY, *Bl*. [3] **19**, 69). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 137°. D^0: 0,9615.

2.5-Dinitro-1¹-acetoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, [2.5-Dinitro-4-tert.-butyl-benzyl]-acetat $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. Durch Einw. von rauchender Salpetersäure + rauchender Schwefelsäure auf das Acetat des 4-tert.-Butyl-benzylalkohols (VERLEY, *Bl*. [3] **19**, 70). — Gelbe Krystalle. F: 92,5°.

17. ***3-Oxy-1-methyl-x-tert.-butyl-benzol, 3-Methyl-x-tert.-butyl-phenol, x-tert.-Butyl-m-kresol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Durch 24-stdg. Erwärmen von Methyl-m-tolyl-äther mit Isobutylchlorid oder tert. Butylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ im Wasserbade (BAUR, *B*. **27**, 1616; D. R. P. 62362; *Frdl*. **3**, 879). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 222—224°. — Das durch Einw. rauchender Salpetersäure auf die Lösung des Methyläthers in Eisessig erhaltene Produkt ist ein Gemisch von Dinitro- und Trinitro-Derivat, von welchen das letztere aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisiert, die stark nach Moschus riechen (B., *B*. **27**, 1618).

Äthyläther $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B*. Aus Äthyl-m-tolyl-äther und Isobutylchlorid oder tert. Butylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (BAUR, D. R. P. 62362; *Frdl*. **3**, 879). — Kp: 235—240°.

18. ***2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{11}H_{16}O =$

$(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Acetylmesitylen mit Natrium + Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1008). — F: 71°; Kp_{24}: 141°; Kp_{760}: 248° (K., A.). — Gibt mit Jodwasserstoff bei 120° Äthylmesitylen (K., STAMM, *B.* **37**, 1717).

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des α-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthylalkohols mit Essigsäureanhydrid (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1008). — Kp_{15}: 134—135°; Kp_{760}: 252°.

19. ***5¹-Oxy-1.2.4-trimethyl-5-äthyl-benzol, Methyl-pseudocumyl-carbinol, α-Pseudocumyl-äthylalkohol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-benzol mit Natrium + Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1005). — F: 41°. Kp_{18}: 140—141°; Kp_{15}: 138°; Kp_{760}: 252—253° (geringe Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{18}: 0,992. Leicht löslich. Geruchlos.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Methyl-pseudocumyl-carbinol mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (K., A., *B.* **31**, 1006). — Kp_{13}: 130°; Kp_{760}: 254—257° (geringe Zers.).

20. ***6-Oxy-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, Pentamethylphenol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_5C_6\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren des schwefelsauren Aminopentamethylbenzols und Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit verd. Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* **18**, 1826). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°; Kp: 267°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Natronlauge erst beim Erwärmen.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_5C_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Pentamethylphenols mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol auf 120° (HOFMANN, *B.* **18**, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[pentamethyl-phenyl]-sulfon, Dekamethyl-diphenylsulfon $C_{22}H_{30}O_2S = (CH_3)_5C_6\cdot SO_2\cdot C_6(CH_3)_5$. *B.* Aus Pentamethylbenzol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* **20**, 900). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98,5°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abscheidung von Pentamethylbenzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Wird von konz. Salzsäure bei 170° unter Bildung von Pentamethylbenzol zerlegt.

21. ***1.2-Dimethyl-2-[äthenylol-(2²)]-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3.]-hexan*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem tricyclischen Noreksantalal $C_9H_{13}\cdot CH_2\cdot CHO$, Syst. No. 620.

```
H2C—CH—C(CH3)·CH:CH·OH
 |   CH2  |
HC——|——C·CH3
    CH
```

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_7(CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1898. — *B.* Durch Kochen von Noreksantalal $C_{11}H_{16}O$ (Syst. No. 620) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (S., ZAAR, *B.* **43**, 1891). — Kp_{10}: 110—113°. D^{20}: 1,0270. n_D: 1,48374. α_D: — 25,6° (l = 100 mm). — Liefert bei der Oxydation mit der 3½ Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in feuchtem Aceton Teresantalsäure (Syst. No. 895) (s. nebenstehende Formel).

```
H2C—CH—C(CH3)·CO2H
 |   CH2  |
HC——|——C·CH3
    CH
```

7. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$.

1. ***2-Oxy-1-[1³-metho-pentyl]-benzol, γ-Methyl-α-[2-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Äthyläther $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehendem 2-Äthoxy-1-[1³-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol mit Natrium + Alkohol (KLAGES, SAUTTER, *B.* **38**, 2315). — Flüssig. Kp_9: 126° bis 127°; Kp_{753}: 260° (korr.). D_4^{16}: 0,9119. n_D^{16}: 1,4937. $[\alpha]_D^{16}$: + 14,99°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure eine Sulfonsäure (Nadeln aus Benzol), die beim Erhitzen mit verd. Mineralsäure auf 160° den Äther mit unverändertem Drehungsvermögen zurückliefert.

2. ***1³-Oxy-1-[1³-metho-pentyl]-benzol, Methyl-äthyl-β-phenäthyl-carbinol, γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen einer aus 2,4 g Magnesium und 16 g Äthyljodid in 50 g Äther erhaltenen Äthylmagnesiumjodidlösung mit 15 g Benzylaceton im Wasserbade (KLAGES, *B.* **37**, 2317). — Öl. Kp_{13}: 129—130°. $D_4^{14,5}$: 0,9690.

3. ***1¹-Oxy-1-[1⁴-metho-pentyl]-benzol, Isoamyl-phenyl-carbinol, ε-Oxy-β-methyl-ε-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus

Benzaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468). — Kp_8: 132°. D^0: 0,9674; $D_4^{18,5}$: 0,9536. $n_D^{18,5}$: 1,50714.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_9: 137° bis 139° (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468).

4. ***1²-Oxy-1-[1²-ätho-butyl]-benzol, Diäthyl-benzyl-carbinol, γ-Oxy-γ-benzyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. einer äther. Lösung von Benzylmagnesiumchlorid auf Diäthylketon (KONOWALOW, Ж. **36**, 228; *C.* **1904** I, 1496). Durch Einw. einer äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid auf Phenylessigester (KLAGES, HAEHN, *B.* **37**, 1724). — Öl. Kp: 245° (Ko.); Kp_{755}: 243—245; Kp_{16}: 135 (KL., H.). D_4^{19}: 0,9782 (KL., H.). — Der Carbanilsäureester schmilzt bei 98°.

5. ***1¹-Oxy-1-[1¹·1³-dimetho-butyl]-benzol, Methyl-isobutyl-phenyl-carbinol, δ-Oxy-β-methyl-δ-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-pentanon-(4) und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben δ-Methyl-β-phenyl-β-amylen (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1676; *Bl.* [4] **5**, 813). Aus Acetophenon und Isobutylmagnesiumjodid in Äther, neben δ-Methyl-β-phenyl-β-amylen (KLAGES, *B.* **37**, 2307). — Zähes Öl. Kp_{12}: 110—112° (K.); Kp_{18}: 125—128°; D^{18}: 0,952; n_D^{18}: 1,5157 (B., T.).

6. ***1²¹-Oxy-1-[1²·1³-dimetho-butyl]-benzol, β-Benzyl-isoamylalkohol, δ-Oxy-β-methyl-γ-benzyl-butan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol und Natriumbenzylat bei 220° (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 945; *C.* **1908** II, 866). — Öl. Kp: 272—274° (korr.). D_0^{20}: 0,9687. — Liefert mit schmelzendem Kaliumhydroxyd bei 230° Isopropyl-benzyl-essigsäure.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 279—281° (korr.) (G., *C. r.* **146**, 1407; *Bl.* [4] **3**, 945; *C.* **1908** II, 866).

7. ***1¹-Oxy-1-[1²-metho-1¹-ätho-propyl]-benzol, Äthyl-isopropyl-phenyl-carbinol, γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. einer aus 48 g Äthyljodid und 7,2 g Magnesium in Äther erhaltenen Äthylmagnesiumjodidlösung auf 30 g Isobutyrylbenzol (KLAGES, HAEHN, *B.* **37**, 1724). — Schwach nach Anis riechendes Öl. Kp_{18}: 114—116°; Kp_{760}: 224—226° (Zers.). $D_4^{12,5}$: 0,9689. $n_D^{12,5}$: 1,5155.

8. ***2¹-Oxy-1.5-dimethyl-2-butyl-benzol, Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton mit Natriumamalgam und Alkohol (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 474), oder mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2257). — Dickes Öl. Kp: oberhalb 270° (C.); Kp_{14}: 134° (K.). D_4^{13}: 0,9611 (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C.).

9. ***2¹-Oxy-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, Methyl-carvacryl-carbinol, α-Carvacryl-äthylalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-carvacryl-keton $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ mit Zinkstaub und alkoh. Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 508; **46**, 485 Anm.). — Öl. Kp: oberhalb 300°.

10. ***2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-propyl-benzol, Äthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Propionyl-mesitylen mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2255). — Zähflüssiges Öl. Kp_{14}: 142° (K., STAMM, *B.* **37**, 927). D_4^{14}: 0,9705 (K., *B.* **35**, 2255). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° Propylmesitylen (K., *B.* **37**, 1719). Gibt bei sukzessiver Behandlung mit Chlorwasserstoff und mit Pyridin Propenylmesitylen (K., S., *B.* **37**, 927).

11. ***4¹-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-4-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-carbinol, α-[2.3.4.6-Tetramethyl-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-keton mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3098). — Flüssig. Siedet oberhalb 300°.

12. ***3¹-Oxy-1.2.4.5-tetramethyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-carbinol, α-[2.3.5.6-Tetramethyl-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Ketons $(CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$ (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3101). — Blättchen. F: 72°.

13. ***Oxyhexamethylbenzol, 2.3.4.5.6-Pentamethyl-benzylalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_5C_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Acetats mit alkoh. Kali (JACOBSEN, *B.* **22**, 1217). — Prismen (aus Alkohol). F: 160,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Bis-[2.3.4.5.6-pentamethyl-benzyl]-äther $C_{24}H_{34}O = (CH_3)_5C_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6(CH_3)_5$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylnitrat auf 1 Mol.-Gew. Hexamethylbenzol in Chloroform (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4163). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 168°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in heißem Petroläther.

Acetoxy-hexamethylbenzol, Essigsäure-[2.3.4.5.6-pentamethyl-benzyl]-ester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_5C_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Pentamethyl-chlormethyl-benzol $(CH_3)_5C_6 \cdot CH_2Cl$ mit Eisessig und Kaliumacetat im Wasserbade (JACOBSEN, *B.* **22**, 1217). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Kp: ca. 310°. Sehr leicht löslich in Äther und Essigsäure.

14. ***1.2-Dimethyl-2-[propen-(2³)-yl-ol-(2³)]-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem tricyclischen Eksantalal $C_9H_{13} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, Syst. No. 620.

$H_2C - CH - C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot OH$; CH_2; $HC - CH - C \cdot CH_3$

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = C_7H_7(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1724. Zur Konstitution vgl. S., *B.* **43**, 1898. — *B.* Durch Kochen von tricyclischem Eksantalal mit Acetanhydrid (S., *B.* **42**, 587). — Öl. Kp_{10}: 132—135° (S., *B.* **42**, 587), 130—132° (S., *B.* **43**, 1724). D^{20}: 1,023 (S., *B.* **42**, 587), 1,018 (S., *B.* **43**, 1724). n_D: 1,4881; α_D: —7° 15′ (l = 100 mm) (S., *B.* **42**, 587). — Durch Einleiten von Ozon in die Lösung des Acetats in Benzol + Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf erhält man tricyclisches Noreksantalal $C_9H_{13} \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Syst. No. 620) (S., *B.* **42**, 558). Durch Oxydation mit der $3^1/_2$ Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in feuchtem Aceton erfolgt Abbau zu Noreksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (Syst. No. 895) (S., *B.* **43**, 1724). Durch Behandeln mit Natrium und Alkohol erhält man tricyclisches Eksantalol (S. 103) (S., *B.* **42**, 588). Wird beim Erhitzen mit Wasser oder verd. anorganischen Säuren im geschlossenen Rohr auf 110° in tricyclisches Eksantalal und Essigsäure gespalten (S., *B.* **42**, 588).

15. Derivat einer ***Oxy-Verbindung*** $C_{12}H_{18}O = C_{12}H_{17} \cdot OH$ ***von unbekannter Konstitution.***

Methyläther, Panicol $C_{13}H_{20}O = C_{12}H_{17} \cdot O \cdot CH_3$. *V.* Im Hirseöl (KASSNER, *Ar.* **225**, 398; **226**, 536, 1001; *B.* **20** Ref., 558; **21** Ref., 840; **22** Ref., 506). — Krystalle. Rhombisch (LAIRD, *Ar.* **226**, 540). F: 285° (K.). — Wird durch CrO_3 (+ Essigsäure) zu Panicolsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_{13}(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1137) oxydiert. Spaltet beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° die Methylgruppe ab unter Bildung von Methyljodid; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Methylchlorid und eine amorphe Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$.

8. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

1. ***2-Oxy-1-n-heptyl-benzol, o-n-Heptyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-heptan*** $C_{13}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Methyläthers von 2-Oxy-1-[hepten-(1¹)-yl]-benzol mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 4002). — Öl. Kp_{20}: 153—155°. D_4^{17}: 0,91854. n_D: 1,4956. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine in Nadeln krystallisierende Sulfonsäure.

2. ***1¹-Oxy-1-[1¹.1⁴-dimetho-pentyl]-benzol, Methyl-isoamyl-phenyl-carbinol, ε-Oxy-β-methyl-ε-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Acetophenon und Isoamyljodid in Benzol (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2716). — Flüssig. Kp_{15}: 135—137°. D_4^0: 0,9608; D_4^{20}: 0,9450. n_D^{20}: 1,50596.

3. ***4-Oxy-1-[dipropylcarbin]-benzol, o-[Dipropylcarbin]-phenol, δ-[4-Oxy-phenyl]-heptan*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei 48-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Butyron $(C_3H_7)_2CO$ mit 4 Tln. Phenol und 3 Tln. Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (DIANIN, Ж. **23**, 540; *B.* **25** Ref., 336). — Nadeln. F: 70—71°. Kp_{776}: 281°.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der alkal. Lösung des δ-[4-Oxy-phenyl]-heptans mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (D., Ж. **23**, 542; *B.* **25** Ref., 337). — Flüssig. $Kp_{766,2}$: 267—268°. D_4^0: 0,9349.

4. ***1¹-Oxy-1-[propyl-isopropyl-carbin]-benzol, Propyl-isopropyl-phenyl-carbinol, γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylbenzol und Propylmagnesiumjodid in Äther (KLAGES, HAEHN, *B.* **37**, 1726). — Öl. Kp_{18}: 116—117°; Kp_{759}: 230—232°. D_4^{19}: 0,9681.

5. ***5-Oxy-1-methyl-3-n-hexyl-benzol, 3-Methyl-5-n-hexyl-phenol*** $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 zu einer Lösung von 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Syst. No. 619) tropfen, verdunstet den CS_2 und erhitzt den Rückstand auf 120° (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 346). — Kp_{18}: 160—162°.

Tribromderivat $C_{13}H_{17}OBr_3$. *B.* Aus 3-Methyl-5-n-hexyl-phenol und überschüssigem Brom (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—139°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig.

6. ***3-Oxy-1-methyl-x.x-dipropyl-benzol, 3-Methyl-x.x-dipropyl-phenol, x.x-Dipropyl-m-kresol*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-x-propyl-phenol und dessen Propyläther beim Erhitzen von m-Kresol mit Propylalkohol und $MgCl_2$ im geschlossenen Rohr (MAZZARA, *G.* **12**, 510).

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-x.x-dipropyl-phenol und Acetylchlorid (M., *G.* **12**, 510). — Flüssig. Kp: 255—260°.

7. ***2¹-Oxy-1-methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol, Äthyl-carvacryl-carbinol, α-Carvacryl-propylalkohol, α-Oxy-α-carvacryl-propan*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Äthylcarvacryl-keton $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$ mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 532; **46**, 485 Anm.). — Öl. Siedet gegen 300°.

8. ***3-Oxy-1-methyl-x.x-diisopropyl-benzol, 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol, x.x.-Diisopropyl-m-kresol*** $C_{13}H_{20}O = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-x-isopropyl-phenol und dessen Isopropyläther beim 8—10-stdg. Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und $MgCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 180° bis 200°; der in verd. Kalilauge unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wird fraktioniert und dadurch der Isopropyläther des 3-Methyl-x-isopropyl-phenols vom 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol getrennt (MAZZARA, *G.* **12**, 508). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 251°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Kalilauge, unlöslich in verdünnter.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf eine methylalkoholische Lösung des 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol-Kaliums (M., *G.* **12**, 509). — Flüssig. Kp: 242—245°.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-x.x-diisopropyl-phenol mit Acetylchlorid im Wasserbade (M., *G.* **12**, 509). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 255—260°.

9. ***2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-butyl-benzol, Propyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Butyrylmesitylen mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2259). — Dickflüssig. Kp_{12}: 147,5°. D_4^{17}: 0,964. — Gibt mit Jodwasserstoff bei 120° einen bei 237—241° siedenden Kohlenwasserstoff, bei 200° Mesitylen.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Propyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinols mit Essigsäureanhydrid (K., *B.* **35**, 2259). — Flüssig. Kp_9: 140—141°. $D^{14,5}$: 0,976.

10. ***2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-isobutyl-benzol, Isopropyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-β-methyl-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylmesitylen mit Natrium und Alkohol (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 928). — Öl. Kp_{19}: 149—150°; D_4^{19}: 0,9727 (K., S., *B.* **37**, 928). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Isobutylmesitylen $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (K., S., *B.* **37**, 1719).

9. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$.

1. ***4-Oxy-1-[1¹-metho-heptyl]-benzol, 4-sec.-Octyl-phenol, β-[4-Oxy-phenyl]-octan*** $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 1 Tl. Methylhexylketon mit 4 Tln. Phenol und 3 Tln. Salzsäure (D: 1,2) auf 100° (DIANIN, Ж. **23**, 543). — Flüssig.

2. ***2¹-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-2-butyl-benzol, Propyl-carvacryl-carbinol, α-Carvacryl-butylalkohol, α-Oxy-α-carvacryl-butan*** $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Propyl-carvacryl-keton mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 536; **46**, 485 Anm.). — Öl. Siedet oberhalb 300°.

3. ***2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-isoamyl-benzol, Isobutyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, δ-Oxy-β-methyl-δ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan*** $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Isovaleryl-mesitylen mit Natrium und Alkohol (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 930). — Öl. Kp_{21}: 164°. D_4^{24}: 0,944. — Gibt in äther. Lösung mit HCl das Chlorid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

4. ***1¹-Oxy-1.2.4.5-tetraäthyl-benzol, Methyl-[2.4.5-triäthyl-phenyl]-carbinol*** $C_{14}H_{22}O = (C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.5-Triäthyl-acetophenon mit Natrium + Alkohol (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1635). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 45°. Kp_{13}: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin.

5. ***eso-Oxy-x.x,x.x-tetraäthyl-benzol, Tetraäthylphenol*** $C_{14}H_{22}O = (C_2H_5)_4C_6H \cdot OH$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von 100 g Phenol, 180 g Diäthyläther und 550 g $AlCl_3$ auf 145°, fraktioniert und vermischt die bei 260—280° siedenden Anteile mit verd. Natronlauge (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2393). — Nadeln. F: 45°. Kp: 270—271°. Sehr leicht löslich, außer in Wasser und verd. Natronlauge.

10. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$. (Vgl. S. 103ff. über Sesquiterpenalkohole.)

1. ***5-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-2-tert.-amyl-benzol, 5-Methyl-2-iso-propyl-4-tert.-amyl-phenol, β-Methyl-β-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-butan*** $C_{15}H_{24}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 1 Mol.-Gew. Thymol mit 1 Mol.-Gew. käuflichem Amylen (Bd. I, S. 214) und einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig und läßt 4 Tage stehen (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3892). — Prismen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *B.* **24**, 3893; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 755). F: 76,5°. Kp_{716}: 275°. Leicht löslich in Alkohol usw. Schwer löslich in überschüssiger 15%iger Natronlauge (Trennung von Thymol).

2. ***Juniperol*** $C_{15}H_{24}O$ s. Syst. No. 4865.

3. ***Betulol*** $C_{15}H_{24}O$ (?) s. bei ätherischem Birkenknospenöl (Syst. No. 4728).

4. ***Santalole*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23} \cdot OH$.

a) ***Rohsantalol*** $C_{15}H_{24}O$. Zur Zusammensetzung vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1899**, 44; *C.* **1899** I, 1043; v. SODEN, MÜLLER, *C.* **1899** I, 1082; v. So., *Ar.* **238**, 357; SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1132. Das Santalol des Handels ist ein Gemisch von tricyclischem α-Santalol (Hauptbestandteil) und bicyclischem β-Santalol (SE., *B.* **43**, 1895). Über Eigenschaften und Derivate dieser beiden Alkohole vgl. b und c.

V. Ist Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöls (vgl. CHAPOTEAUT, *Bl.* [2] **37**, 305; SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 244; *Gildem.-Hoffm.* **2**, 352).

Darstellung des Rohsantalols. Man mischt 6 kg rohes Sandelholzöl mit einer Lösung von 0,6 kg Kaliumhydroxyd (oder äquivalenter Menge Natriumhydroxyd) in 2 kg 90%igem Alkohol, erhitzt 2—3 Stdn. im Wasserbade, wäscht das verseifte Öl mit Wasser und nach Entfernung der Hauptmenge des Alkalis mit etwas essigsäurehaltigem Wasser und fraktioniert wiederholt im Vakuum (v. So., M., *C.* **1899** I, 1082; v. So., *Ar.* **238**, 357; HEINE & Co., D. R. P. 110485; *Frdl.* **5**, 917; *C.* **1900** II, 461). Reinigung durch Destillation des verseiften Sandelholzöls mit überhitztem Wasserdampf (H. & Co., D. R. P. 116815; *C.* **1901** I, 148). — Man erwärmt 100 g Sandelholzöl mit dem gleichen Gewicht Phthalsäure-anhydrid und Benzol 1 Stde. lang auf dem Wasserbade auf 80°, bindet die gebildeten Phthal-estersäuren durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali, löst in viel Wasser, schüttelt die wäßr. Lösung zur Entfernung der „nicht alkoholischen" Bestandteile mit Äther, scheidet durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge verd. Schwefelsäure die sauren Ester ab, hebt sie ab, verseift sie mit alkoh. Kalilauge und reinigt das in Freiheit gesetzte Santalol durch Waschen mit Wasser von dem überschüssigen Alkali und Alkohol (SCH. & Co., Bericht vom April **1899**, 43; *C.* **1899 I**, 1043). — Versuch zur Gewinnung eines festen Santalols durch Reindarstellung des Xanthogensäureesters: KIMURA, *C.* **1910 II**, 803.

Zerlegung des Rohsantalols in α- und β-Santalol. Das aus den Phthalestersäuren regenerierte Santalolgemisch läßt sich durch fraktionierte Destillation leidlich trennen; α-Santalol reichert sich in den ersten Fraktionen an und siedet ca. 10° niedriger als β-Santalol (GUERBET, *C. r.* **130**, 418, 1326; *Bl.* [3] **23**, 219, 542; SE., *B.* **43**, 1893). Zur Isolierung des α-Santalols fängt man die durch sehr häufiges Fraktionieren des Rohsantalols im Vakuum abgeschiedenen niedriger siedenden, schwach rechtsdrehenden Fraktionen gesondert auf und führt sie durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Benzol auf 80° in rohe α-Santalylphthalsäure über; letztere befreit man durch Auflösen in Äther von dem überschüssigen Phthalsäureanhydrid, entfernt Äther und Benzol durch Abblasen mit Dampf, löst durch Schütteln mit $KHCO_3$

und viel Wasser auf, entfernt die Verunreinigungen durch Ausschütteln der Lösung mit Äther, scheidet die gereinigte α-Santalylphthalsäure mit verd. Schwefelsäure ab, äthert sie aus und verseift sie mit alkoh. Kalilauge; das mit Wasser abgeschiedene α-Santalol wird ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert (v. So., *Ar.* **238**, 361). Zur Isolierung des β-Santalols verfährt man in analoger Weise (v. So.).

Rohsantalol bildet ein dickes, wasserhelles Öl. Kp: ca. 303—306°. D^{15}: 0,978—0,980; löslich in 3 Tln. 70%igem Alkohol bei 20°; linksdrehend (v. So., *Ar.* **236**, 358).

Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung tricyclisches Santalal (Formel I) (Syst. No. 640) sowie andere Produkte, denen ebenfalls die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O$ zuzukommen scheint; diese Nebenprodukte drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und sind teils alkoholischer Natur, teils Aldehyde oder Ketone (Se., Bode, *B.* **40**, 1126). Liefert, in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Wasser mit Ozon oxydiert, hauptsächlich tricyclisches Eksantalal (Formel II) (Syst. No. 620), daneben tricyclische Eksantalsäure (Formel III) (Se., B., *B.* **40**, 1134; vgl. Se., *B.* **43**, 1723, 1898) und eine Verbindung $C_{11}H_{16}O$ (s. u.) (Se., *B.* **41**, 1489; **43**, 1723).

I. $CH_2—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ — Ring: CH_2, CH, CH_2 (Brücke), $C\cdot CH_3$, CH

II. $CH_2—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ — Ring: CH_2, CH, CH_2 (Brücke), $C\cdot CH_3$, CH

III. $CH_2\cdot CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ — Ring: CH_2, CH, CH_2 (Brücke), $C\cdot CH_3$, CH

Gibt bei der Oxydation in indifferenten Lösungsmitteln oder auch in wäßr. Lösung mit $KMnO_4$ (2 Atome O) Dioxydihydrosantalol $C_{15}H_{26}O_3$ (Syst. No. 576), bei Mehrverbrauch von $KMnO_4$ tricyclische Eksantalsäure (Se., B., *B.* **40**, 1133; vgl. Chapman, *Soc.* **79**, 134). Wird durch Natrium und Äthylalkohol nicht, durch Natrium und Amylalkohol nur außerordentlich langsam reduziert; liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180° einen Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich $C_{15}H_{26}$) vom Kp_{12}: 125—130°; D^{20}: 0,8999; n_D: 1,48712 (Se., B., *B.* **40**, 1131). Bei der Einw. von P_2O_5 auf den von ihnen als „Santalal" bezeichneten Hauptbestandteil $C_{15}H_{24}O$ des Sandelholzöls erhielten Chapman und Burgess (*P. Ch. S.* No. 168; *Ch. N.* **74**, 95) einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, der vielleicht identisch ist mit α- bezw. β-Isosantalen (Bd. V, S. 507). Die tiefrote Lösung des Santalols in konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure gibt mit Eis ein festes, geschmackfreies Produkt, löslich in Äther (Riedel, D. R. P. 192036; *C.* **1908** I, 781). Beim Erhitzen von Santalol mit Formaldehydlösung und Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{26}O_2$ (S. 557) (Stephan, D. R. P. 148944; *C.* **1904** I, 846).

Santalol ist Träger der medizinischen Wirkung des Sandelholzöls (Riehl, *Wien. klin. Wochenschr.* **11**, 1204; *C.* **1899** I, 1082). Zur therapeutischen Wirkung vgl. auch v. Soden, *Ar.* **238**, 354, 355. Verhalten im Tierkörper: Hildebrandt, *H.* **36**, 445, 459.

Quantitative Bestimmung des Santalols im Sandelholzöl. Man mischt 10 ccm Sandelholzöl mit dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid, erwärmt nach Zusatz von 2 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. zum Sieden, setzt nach dem Erkalten etwas Wasser hinzu, erwärmt unter Schütteln 1/4 Stde. im Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, trennt das Öl im Scheidetrichter von der wäßr. Flüssigkeit und wäscht mit Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion; 1,5—2 g des mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten acetylierten Öls verseift man mit 20 ccm alkoh. n/2-Kalilauge, nachdem man vorher die etwa noch vorhandene freie Säure sorgfältig neutralisiert hat, und bestimmt durch Titration mit n/2-Schwefelsäure den Verbrauch an Kali (*Gildem.-Hoffm.* **2**, 362; vgl. Parry, *C.* **1895** II, 605; Schimmel & Co., Bericht vom Oktober **1895**, 41; Dulière, *C.* **1898** II, 137). Man fügt zu 1—2 g des Sandelholzöls 25 ccm einer Mischung von 120 g Essigsäureanhydrid mit 880 g Pyridin, erwärmt, ohne Kühler, 1/4 Stde. im Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit 25 ccm Wasser und titriert (unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator) die nicht gebundene Essigsäure mit n-Natronlauge zurück (Verley, Boelsing, *B.* **34**, 3355, 3358).

Verbindung $C_{11}H_{16}O$. *B.* Beim Behandeln von Rohsantalol mit Ozon als Nebenprodukt (Semmler, *B.* **41**, 1489; vgl. S., *B.* **43**, 1723). — F: 157°. Kp_{10}: 114—116°. D^{15}: 1,016. n_D^{15}: 1,50513.

Santalensäure $C_{13}H_{20}O_2$. *B.* Durch Oxydation von Sandelholzöl mit kalter 5%iger Kaliumpermanganatlösung (Chapman, *Soc.* **79**, 137; vgl. Semmler, Bode, *B.* **40**, 1133). — Durchsichtige Platten (aus verd. Alkohol); F: 76°; Kp_{28}: 189° (Zers.); unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20}$: +18,05° (c = 10 in 90%igem Alkohol) (Ch.). — $NaC_{13}H_{19}O_2$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (Ch.). — $Cu(C_{13}H_{19}O_2)_2$ (Ch.). — $AgC_{13}H_{19}O_2$ (Ch.). — $Ca(C_{13}H_{19}O_2)_2$ (Ch.). — $Sr(C_{13}H_{19}O_2)_2$ (Ch.). — $Ba(C_{13}H_{19}O_2)_2$ (Ch.). — $Pb(C_{13}H_{19}O_2)_2$ (Ch.).

Santalensäuremethylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{19}O_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von HCl in eine gekühlte methylalkoholische Lösung der Santalensäure (CHAPMAN, *Soc.* **79**, 137). — Farbloses Öl. Kp_{35}: 232—234°. D_{15}^{15}: 1,0132. $[\alpha]_D^{20}$: —18° 13′ (100 mm-Rohr).

Verbindung $C_{16}H_{28}O_2$. *B.* Aus Santalol durch Erhitzen mit Formaldehydlösung und wäßr. Salzsäure auf 95—100° (STEPHAN, D. R. P. 148944; *C.* **1904** I, 846). — Flüssig. D: 0,882. Linksdrehend. Mit warmem Wasser erfolgt Spaltung in Santalol und Formaldehyd.

Methyl-santalyl-äther, Thyresol (vgl. *C.* **1908** II, 2030) $C_{16}H_{26}O = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Santalylchlorid und methylalkoholischem Natriummethylat oder aus Santalolnatrium und Dimethylsulfat oder Methyljodid (BAYER & Co., D. R. P. 202352; *C.* **1908** II, 1396). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 149—156° (B. & Co.). D^{15}: 0,93—0,94 (*C.* **1908** II, 2030). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (B. & Co.).

Äthyl-santalyl-äther $C_{17}H_{28}O = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Santalylbromid mit äthylalkoholischem Natriumäthylat (B. & Co., D. R. P. 202352; *C.* **1908** II, 1396). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{32}: 169—174°. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther.

Menthyl-santalyl-äther $C_{25}H_{42}O = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Santalylchlorid und Mentholnatrium (B. & Co., D. R. P. 202352; *C.* **1908** II, 1396). — Sirup. Kp_5: 201—210°.

Phenyl-santalyl-äther $C_{21}H_{28}O = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Santalylchlorid und Phenolnatrium (B. & Co., D. R. P. 202352; *C.* **1908** II, 1396). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 232° bis 241°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Ameisensäure-santalylester, Santalylformiat $C_{16}H_{24}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Ameisenessigsäureanhydrid und Santalol bei 50° (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 419, 423; D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Kp_{27}: 175—178°. D^0: 1,0180.

Essigsäure-santalylester, Santalylacetat $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. rohem Sandelholzöl mit 1 Tl. Eisessig unter Druck auf 150° (CHAPOTEAUT, *Bl.* [2] **37**, 304). — Flüssig. Kp: 298°. Riecht fruchtartig.

Chloressigsäure-santalylester $C_{17}H_{25}O_2Cl = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Santalol mit Chloracetylchlorid und Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 226229; *C.* **1910** II, 1174). — Gelbliches dickes Öl.

Isovaleriansäure-santalylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Santalol und Isovaleriansäurechlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 182627; *C.* **1907** I, 1469). — Klares helles Öl.

Stearinsäure-santalylester $C_{33}H_{58}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäurechlorid und Santalol (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 182627; *C.* **1907** I, 1469). — Gelbliches Öl. Geruch- und geschmacklos.

Oleinsäure-santalylester $C_{33}H_{56}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Santalol und Ölsäurechlorid (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 182627; *C.* **1907** I, 1469).

Bernsteinsäure-monosantalylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Santalol und Bernsteinsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 208637; *C.* **1909** I, 1442). — Bräunliches dickflüssiges Öl.

Bernsteinsäure-methylester-santalylester $C_{20}H_{30}O_4 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäure-monosantalylester durch Behandlung der alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (RIEDEL, D. R. P. 208637; *C.* **1909** I, 1442). — Bräunlichgelbes Öl. D^{25}: 1,058. In Äther und Alkohol leicht löslich.

Bernsteinsäure-disantalylester $C_{34}H_{50}O_4 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Aus Sandelholzöl und Bernsteinsäurechlorid oder Bernsteinsäurediphenylester (KNOLL & Co., D. R. P. 201369; *C.* **1908** II, 994). — Geschmack- und geruchlose Flüssigkeit.

Kohlensäure-äthylester-santalylester $C_{18}H_{28}O_3 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Sandelholzöl und Chlorameisensäureäthylester in Pyridin (KNOLL & Co., D. R. P. 173240; *C.* **1906** II, 1093). — Kp_{25}: 180—185°. D^{15}: 1,010.

Kohlensäure-disantalylester, Disantalylcarbonat, Blenal (vgl. *C.* **1907** I, 1066) $C_{31}H_{46}O_3 = (C_{15}H_{23} \cdot O)_2CO$. *B.* Man erhitzt Sandelholzöl im Vakuum mit Diphenylcarbonat in Gegenwart von pulverisiertem Natriumhydroxyd oder Ätzkalk (KNOLL & Co., D. R. P. 187254; *C.* **1907** II, 1287).

Carbamidsäure-santalylester $C_{16}H_{25}O_2N = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Santalol und 1 Mol.-Gew. Carbamidsäurechlorid (ZIMMER & Co., D. R. P. 204922; *C.* **1908** I, 326). — Geschmackloses Öl.

Allophansäure-santalylester, Allosan (vgl. *C.* **1908** II, 1460) $C_{17}H_{26}O_3N_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Santalol durch Einw. von Cyansäure, Carbamidsäurechlorid, Carbamidsäure-phenylester oder Allophansäure-phenylester (ZIMMER & Co., D. R. P. 204922;

C. 1909 I, 326). Aus Carbamidsäuresantalylester und Carbamidsäurechlorid (Z. & Co.). — Weiße Nadeln. F: 162°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Zersetzung.

Äthoxyessigsäure-santalylester $C_{19}H_{30}O_3 = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Santalol und Äthoxyessigsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 191547; *C.* 1908 I, 566). — Kp_{20}: 185—190°.

Dimethylaminoessigsäure-santalylester $C_{19}H_{31}O_2N = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-santalylester und Dimethylamin in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 226229; *C.* 1910 II, 1174). — Gelbliches geruchloses Öl. Wird durch Alkalien in die Komponenten gespalten. — **Hydrochlorid.** Nadeln (aus Aceton). F: 154°. Leicht löslich in Wasser.

Phosphorsäure-trisantalylester, Trisantalylphosphat $C_{45}H_{69}O_4P = (C_{15}H_{23}\cdot O\cdot)_3PO$. *B.* Aus Sandelholzöl und Triphenylphosphat (KNOLL & Co., D. R. P. 201369; *C.* 1908 II, 994). — Dickflüssig. Geschmackfrei.

b) ***α-Santalol*** $C_{15}H_{24}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH \\ \quad | \quad\; CH_2 \;\; | \\ HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad\;\; \diagdown CH \diagup \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* 43, 1895, 1898. — α-Santalol ist der Hauptbestandteil des Rohsantalols (v. SODEN, *Ar.* 238, 362). Über Isolierung aus Rohsantalol s. S. 555—556. — Dickes, schwach sandelholzartig riechendes Öl. Kp_{760}: 301—302°; Kp_8: 155° (v. So., *Ar.* 238, 383); Kp_{10}: 159—160° (SE., *B.* 43, 1894); $Kp_{4,5}$: 148° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober 1910, 107). D^{15}: 0,977 (v. So.), 0,9788 (SCH. & Co.); D^{20}: 0,978 (SE.). n_D: 1,498 (SE.); n_D^{20}: 1,49915 (SCH. & Co.). α_D: + 1° (l = 100 mm) (SE.); α_D: + 1° 13′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). — Die α-Santalol-Fraktion des Rohsantalols liefert bei der Oxydation (vgl. S. 556) die besten Ausbeuten an tricyclischer Eksantalsäure und tricyclischem Eksantalal (SE.). Bei Einw. von P_2O_5 entsteht „α-Isosantalen" $C_{15}H_{22}$ (Bd. V, S. 507) (GUERBET, *C. r.* 130, 1327; *Bl.* [3] 23, 543; vgl. v. So., *Ar.* 238, 366; SCHREINER, *Pharmaceutical Archives* 6, 108).

Essigsäure-α-santalylester, α-Santalyl-acetat $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Santalol mit Essigsäureanhydrid (GUERBET, *C. r.* 130, 1327; *Bl.* [3] 23, 543; v. SODEN, *Ar.* 238, 363). — Öl. Kp: 308—310° (korr.) (G.); Kp: 311—312° (v. S.). D^{15}: 0,988 (v. S.).

c) ***β-Santalol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$. β-Santalol ist ein bicyclischer, zweifach ungesättigter primärer Alkohol. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* 43, 1895. — Isolierung aus Rohsantalol s. S. 555—556. — Kp_{10}: 167—168° (SE.); Kp_5: 158—158,5° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober 1910, 107). D^{20}: 0,9715 (SE.); D^{15}: 0,9728 (SCH. & Co.). n_D: 1,509 (SE.); n_D^{20}: 1,50910 (SCH. & Co.). α_D: −42° (l = 100 mm) (SE.); α_D: −41° 47′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). — Bei Einw. von P_2O_5 entsteht „β-Isosantalen" $C_{15}H_{22}$ (Bd. V, S. 507) (GUERBET, *C. r.* 130, 1327; *Bl.* [3] 23, 543; vgl.: v. So., *Ar.* 238, 366; SCHREINER, *Pharmaceutical Archives* 6, 108).

Essigsäure-β-santalylester, β-Santalyl-acetat $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Santalol mit Essigsäureanhydrid (GUERBET, *C. r.* 130, 1327; *Bl.* [3] 23, 543). — Wenig riechende Flüssigkeit. Kp: 316—317° (korr.).

5. ***Phasol*** $C_{15}H_{24}O$ (?) s. Syst. No. 4729b.

11. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{26}O$.

1. ***2^1-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-n-heptyl-benzol, n-Hexyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-heptan*** $C_{16}H_{26}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von n-Hexyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton mit Natrium + Alkohol (KLAGES, STAMM, *B.* 37, 931). — Dickflüssiges Öl. Kp_{21}: 194°. D_4^{17}: 0,9482.

2. ***6-Oxy-1.2.3.4.5-pentaäthyl-benzol, Pentaäthylphenol*** $C_{16}H_{26}O = (C_2H_5)_5C_6\cdot OH$.

Bis-[pentaäthyl-phenyl]-sulfon, Dekaäthyl-diphenylsulfon $C_{32}H_{50}O_2S = (C_2H_5)_5C_6\cdot SO_2\cdot C_6(C_2H_5)_5$. *B.* Entsteht neben Pentaäthylbenzolsulfonsäurechlorid aus Pentaäthylbenzol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 21, 2815). — Sechsseitige Prismen (aus alkoholhaltigem Ligroin). F: 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin.

3. ***Alkohol*** $C_{16}H_{26}O = C_{15}H_{23}\cdot CH_2\cdot OH$ ***aus Formaldehyd und Cadinen.*** *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von linksdrehenden Cadinen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 459) und Polyoxymethylen im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GENVRESSE, *C. r.* 138, 1229).

— Goldgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 180°. D^0: 0,993. n_D: 1,521. $[\alpha]_D^{20}$: —17° 54′ (in 7,6%iger Chloroformlösung).

4. ***Alkohol*** $C_{16}H_{26}O = C_{15}H_{23}\cdot CH_2\cdot OH$ ***aus Formaldehyd und Caryophyllen.*** *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Rohcaryophyllen $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 464) und Polyoxymethylen im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GENVRESSE, *C. r.* **138**, 1228). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 177—178°. D^0: 0,997. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. n_D: 1,508. $[\alpha]_D^{18}$: —7° 40′ (in 4,93%iger Chloroformlösung).

Acetat $C_{18}H_{28}O_2 = C_{15}H_{23}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Alkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler (GENVRESSE, *C. r.* **138**, 1228). — Flüssig. Kp_{15}: 185°. D^0: 0,9969. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. n_D: 1,490. $[\alpha]_D^{18}$: + 20° 33′ (in 11,7%iger Chloroformlösung).

5. ***Alkohol*** $C_{16}H_{26}O = C_{15}H_{23}\cdot CH_2\cdot OH$ ***aus Formaldehyd und Cloven.*** *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Cloven $C_{15}H_{24}$ (Bd. V, S. 468) und Polyoxymethylen im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GENVRESSE, *C. r.* **138**, 1229). — Kp_{12}: 170°. D^0: 1,001. n_D: 1,5105. $[\alpha]_D^{20}$: —7° 12′ (in 6,03 %iger Chloroformlösung).

12. 1[1]-Oxy-1-[diisoamylcarbin]-benzol, Diisoamyl-phenyl-carbinol, ε-Oxy-β.ϑ-dimethyl-ε-phenyl-nonan $C_{17}H_{28}O = C_6H_5\cdot C(OH)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$.

B. Durch Einw. von Natrium auf Isoamylbromid und Benzoesäureäthylester in Äther (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3115). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester in Äther (SCH.). — Dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{24}: 179—181°; Kp_{14}: 163° bis 165°. D_4^0: 0,9365; D_4^{17}: 0,9213. Unlöslich in Wasser. $n_D^{21,3}$: 1,49373. — Spaltet sich bei der Destillation im Vakuum teilweise unter Bildung von β.ϑ-Dimethyl-ε-phenyl-δ-nonylen (Bd. V, S. 508). Dasselbe Produkt entsteht beim Erwärmen mit Acetanhydrid.

13. Sycocerylalkohol $C_{18}H_{30}O$ (?) s. Syst. No. 4743.

14. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{34}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und der Gruppe der pflanzlichen Sterine angehören, s. Syst. No. 4729h.

15. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{38}O$.

1. ***4-Oxy-1-cetyl-benzol, p-Cetyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-hexadecan*** $C_{22}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Cetylbenzol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd auf 250° (KRAFFT, *B.* **19**, 2984). — Krystalle. F: 77,5°. Kp_{16}: 260—261°.

Äthyläther $C_{24}H_{42}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Cetylphenol mit Äthyljodid und alkoh. Kali auf 120° (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* **21**, 3181). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 43—44°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,12) p-Äthoxy-benzoesäure.

2. ***Ilicylalkohol*** $C_{22}H_{38}O$ (?) s. Syst. No. 4734.

16. 2- oder 3-Oxy-1-methyl-4-cetyl-benzol, α-[2- oder 3-Oxy-4-methyl-phenyl]-hexadecan $C_{23}H_{40}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

B. Bei anhaltendem Schmelzen des Natriumsalzes der 1-Methyl-4-cetyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3) mit Kaliumhydroxyd (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* **21**, 3183). — Krystalle (aus Alkohol.) F: 62°. Kp_{15}: 267—268°.

Äthyläther $C_{25}H_{44}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2- oder 3-Oxy-1-methyl-4-cetyl-benzol mit Äthyljodid und alkoh. Kali (KRAFFT, GÖTTIG, *B.* **21**, 3183). — F: 26,5—27°.

17. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{42}O$.

1. ***4-Oxy-1-octadecyl-benzol, p-Octadecyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-octadecan*** $C_{24}H_{42}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei 10—12-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Octadecyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit 8 Tln. Kaliumhydroxyd auf 250° bis 270° (KRAFFT, *B.* **19**, 2985). — Blätter (aus Alkohol). F: 84°. Kp_{15}: 277°.

2. ***2¹-Oxy-1.5-dimethyl-2-cetyl-benzol, Pentadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexadecan*** $C_{24}H_{42}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Pentadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2260). — Blättchen. F: 23—24°. Kp_{20}: 267°.

18. 2¹-Oxy-1.3.5-trimethyl-2-cetyl-benzol, Pentadecyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-hexadecan $C_{25}H_{44}O$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Pentadecyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-ketons mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47,5°. Kp_{16}: 274°. — Vereinigt sich nicht mit Phenylisocyanat.

19. Oxy-Verbindungen $C_{26}H_{46}O$.

1. ***Mochylalkohol*** $C_{26}H_{46}O$ s. Syst. No. 4734.
2. Oxy-Verbindungen, die vielleicht die Zusammensetzung $C_{26}H_{46}O$ haben und zur Gruppe der Sterine gehören oder sich von solchen ableiten, sowie Derivate s. Syst. No. 4729 h und c.

20. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{48}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und zur Gruppe der Sterine gehören oder sich von solchen ableiten, sowie Derivate s. Syst. No. 4729 b und c.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Oxy-Verbindungen C_8H_8O.

1. ***2-Oxy-1-vinyl-benzol, o-Oxy-styrol, o-Vinyl-phenol*** $C_8H_8O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Destillation von o-Cumarsäure bei 15 mm oberhalb 200° (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 369). Durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf die Verbindung $[CH_3\cdot CH(OH)]^1C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)^2$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Nadeln von phenolartigem Geruch. F: 29°; Kp_{15}: 108° (FR., FI.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (FR., FI.). Wird aus der Lösung in wäßr. Alkalien durch CO_2 wieder ausgefällt (FR., FI.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren, besonders beim Erwärmen im Wasserbad zu einem Dimeren (s. u.) (FR., FI.). Bei der Destillation von o-Vinyl-phenol unter Atmosphärendruck tritt Zers. ein (FR., FI.). Beim Versetzen der Lösung in Eisessig oder Chloroform unter Kühlung mit überschüssigem Brom entsteht 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol (FR., FI.). o-Vinyl-phenol reagiert mit Bromessigsäure in alkal. Lösung leicht unter Bildung von o-Vinyl-phenoxyessigsäure (FR., FI.).

Dimeres o-Vinyl-phenol $C_{16}H_{16}O_2$. *B.* Aus o-Vinyl-phenol beim Stehen am Licht oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 370). — Glasartige Masse. Unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Erhitzen, auch unter vermindertem Druck.

Polymeres o-Vinyl-phenol $(C_8H_8O)_x$ s. bei Cumaron, Syst. No. 2367.

2-Methoxy-1-vinyl-benzol, o-Methoxy-styrol, o-Vinyl-anisol $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt o-Methoxy-zimtsäure mit Jodwasserstoff und läßt auf das entstandene Additionsprodukt Sodalösung einwirken (PERKIN, *Soc.* **33**, 212). Aus 2-Methoxy-1-[α-chlor-äthyl]-benzol durch Erhitzen mit Pyridin auf 115° (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3590). Beim Erhitzen von Trimethyl-äthyl-[2-methoxy-phenyl]-ammoniumjodid mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf 100°, neben Trimethylamin (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2076). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 195—200° (PE.); Kp_{18}: 82—83° (korr.) (PSCH., EI.); Kp_{11}: 82—83° (K., EP.). D^{15}: 1,0095; D^{30}: 1,000 (PE.); D_4^{17}: 1,0002 (K., EP.). n_D: 1,556 (K., EP.). — o-Vinyl-anisol erleidet beim Aufbewahren (PSCH., EI.), bei der Einw. der Sonnenstrahlen (KL., *B.* **36**, 3587 Anm. 2), beim Erhitzen auf 150° (PE.), bei der Einw. von Säuren (PSCH., EI.) Polymerisation zu einer festen Masse. Wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Methoxy-1-äthyl-benzol reduziert (K., EP.).

o-Vinyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Vinyl-phenol und Bromessigsäure in alkal. Lösung (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 370). — Stäbchen (aus Benzol). F: 137°.

1²-Chlor-2-oxy-1-vinyl-benzol, β-Chlor-o-oxy-styrol $C_8H_7OCl = CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 5,1 g β-Chlor-o-amino-styrol, gelöst in sehr verd. Schwefelsäure (8 g H_2SO_4

enthaltend) und 2,3 g $NaNO_2$ (KOMPPA, *B.* **26**, 2970). — Nadeln (aus Ligroin). F: 54,5° bis 55,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht Cumaron.

$1^2.1^2$-Dichlor-2-methoxy-1-vinyl-benzol, β.β-Dichlor-o-methoxy-styrol $C_9H_8OCl_2$ $= CCl_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung des Acetats des [Trichlormethyl]-[2-methoxy-phenyl]-carbinols mit Zinkspänen in Alkohol (LEBEDEW, Ж. **32**, 204; *C.* **1900**, II, 326). — Flüssig. Kp_{12}: 123—125°. D_0^0: 1,2899; D_0^{21}: 1,2701. — Durch alkoh. Kali entsteht o-Methoxy-phenylessigsäure.

eso-Brom-2-oxy-1-vinyl-benzol, eso-Brom-2-oxy-styrol $C_8H_7OBr = CH_2:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Man behandelt o-Äthyl-phenol mit Brom und unterwirft das entstandene Dibromderivat der Destillation (SUIDA, PLOHN, *M.* **1**, 180). — Flüssig. Kp: 265°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — $Ba(C_8H_6OBr)_2 + 12 H_2O$. Blättchen. Wird bei 80° wasserfrei.

1^2-Brom-2-äthoxy-1-vinyl-benzol, β-Brom-o-äthoxy-styrol, $C_{10}H_{11}OBr = CHBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) $^1/_4$ Stde. mit Wasser (FITTIG, R. CLAUS, *A.* **269**, 3). — Öl. Kp_{15}: 144—147°. D^{17}: 1,360. Mischbar mit Alkohol, Äther, CS_2, unlöslich in Wasser.

x.1^2-Dibrom-2-methoxy-1-vinyl-benzol, x.β-Dibrom-o-methoxy-styrol, eso-Brom-2-[β-brom-vinyl]-anisol $C_9H_8OBr_2 = CHBr:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) mit einer verd. Sodalösung (PERKIN, *Soc.* **39**, 418). — Gelbes Öl. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. ***3-Oxy-1-vinyl-benzol, m-Oxy-styrol, m-Vinyl-phenol*** $C_8H_8O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus m-Amino-styrol durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (KOMPPA, *B.* **26** Ref., 677). — Öl. Kp_{16-17}: 114—116°.

3-Methoxy-1-vinyl-benzol, m-Methoxy-styrol, m-Vinyl-anisol $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1^1-Chlor-3-methoxy-1-äthyl-benzol durch Erhitzen mit der molekularen Menge Pyridin auf 130° (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3592). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 89—90° (K., E.). Verwandelt sich im strahlenden Sonnenlicht in wenigen Tagen in eine durchsichtige spröde Masse (K., *B.* **36**, 3587 Anm. 2). Wird von Natrium + Alkohol zu 3-Methoxy-1-äthyl-benzol reduziert (K., E.).

3. ***4-Oxy-1-vinyl-benzol, p-Oxy-styrol, p-Vinyl-phenol*** $C_8H_8O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-vinyl-benzol, p-Methoxy-styrol, p-Vinyl-anisol $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Produkte der Addition von HI an p-Methoxy-zimtsäure bei Behandlung mit Sodalösung (PERKIN, *Soc.* **33**, 214). Aus 1^1-Chlor-4-methoxy-1-äthyl-benzol durch Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Pyridin auf 115° (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3592). — Leicht bewegliche, anisartig riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 204—205° (korr.) (K., E.); Kp_{16}: 95—96° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 349); Kp_{18}: 90—91° (K., E.). D^0: 1,0155 (T.); D_4^{19}: 1,0001 (K., E.); D^{15}: 1,0029; D^{30}: 0,9956 (P.). n_D: 1,5642 (K., E.). — Polymerisiert sich spontan zu einer glasigen Masse (T.). Wird von Natrium und Alkohol zu 4-Methoxy-1-äthyl-benzol reduziert (K., E.). Liefert bei der Einw. von Jod und gelbem HgO in wäßr. Äther zunächst das Jodhydrin $CH_2I\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, aus welchem durch weiteres HgO unter HI-Abspaltung und Umlagerung p-Methoxy-phenylacetaldehyd entsteht (T.).

Pseudonitrosit $C_{18}H_{20}O_8N_4 = [O_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Man schichtet eine Lösung von 3 g p-Methoxy-styrol in 60 ccm Ligroin auf 45 ccm verd. Schwefelsäure und fügt tropfenweise einen Überschuß von Nitritlösung hinzu (WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 68). — Weißes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 107°. — Gibt bei der Destillation mit Wasserdampf β-Nitro-p-methoxy-styrol $O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ und das Oxim des ω-Nitro-4-methoxy-acetophenons (Syst. No. 748).

4-Äthoxy-1-vinyl-benzol, p-Äthoxy-styrol, p-Vinyl-phenetol $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1^1-Chlor-4-äthoxy-1-äthyl-benzol beim Erhitzen mit 3 Tln. Pyridin auf 130° unter Druck (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3594). — Strahlige Krystallmasse. Kp_{12}: 108—110°. D_4^{19}: 0,9764. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Äthoxy-1-äthyl-benzol. Addiert Brom, aber nicht Nitrosylchlorid.

$1^1.1^2$-Dichlor-4-methoxy-1-vinyl-benzol, α.β-Dichlor-p-methoxy-styrol $C_9H_8OCl_2 = CHCl:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von je 10 g ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon und PCl_5 (KUNCKELL, ERAS, *B.* **33**, 3264). — Kp_{760}: 268° (geringe Zers.); Kp_{12}: 155°; D^{18}: 1,291 (K., E., *B.* **33**, 3265). — Liefert mit Natrium in Äther bei 90° 4-Methoxy-1-acetylenyl-benzol (K., E., *B.* **36**, 915). Gibt mit alkoh. Kali bei 180° 1^2-Chlor-4-methoxy-1-acetylenyl-benzol (K., E., *B.* **36**, 916).

1^2-Brom-4-methoxy-1-vinyl-benzol, β-Brom-p-methoxy-styrol $C_9H_9OBr = CHBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) mit wäßr. Kalilauge (EIGEL, *B.* **20**, 2537). — Blättchen (aus Alkohol). F: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3.5-Dibrom-4-oxy-1-vinyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-styrol $C_8H_6OBr_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des 3.5.1^1.1^2.-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzols mit Zink und HBr in äther. Lösung (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 235). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-1-vinyl-benzol durch Acetylierung (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 236). — Blättchen (aus Benzin). F: 76—77°.

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol, 2.3.5-Tribrom-4-oxy-styrol $C_8H_5OBr_3 = CH_2:CH\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5.1^1.1^2-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Zink und HBr in äther. Lösung (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 197). — Blättchen (aus Benzin oder 80 %iger Essigsäure). F: 93—94°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_3 = CH_2:CH\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 198). — Warzige Krystallaggregate (aus Essigsäure). F: 86—87°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.1^2-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol, 3.5.β-Tribrom-4-oxy-styrol $C_8H_5OBr_3 = CHBr:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* α.β-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure wird in etwas Alkohol suspendiert und 10 %iges alkoh. Kali zugesetzt, bis sich eine Probe klar in Wasser löst (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 229). — Nadeln (aus Essigsäure + Wasser). F: 110°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzin. Ist sehr beständig. Spaltet beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 130° keinen HBr ab.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_3 = CHBr:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.$1^2$-Tribrom-4-oxy-1-vinyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 229). — Nadeln. F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig.

2.3.5.1^2-Tetrabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol, 2.3.5.β-Tetrabrom-4-oxy-styrol $C_8H_4OBr_4 = CHBr:CH\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5.1^1.1^2.1^2-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Zink und HBr in äther. Lösung (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 199). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 167°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, Eisessig, Benzin.

Acetat $C_{10}H_6O_2Br_4 = CHBr:CH\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.$1^2$-Tetrabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 199). — Blättchen (aus Eisessig). F: 155°.

2.3.5.6.1^2-Pentabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol, 2.3.5.6.β-Pentabrom-4-oxy-styrol $C_8H_3OBr_5 = CHBr:CH\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5.6.1^1.1^2.1^2-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Zink und HBr in Äther (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 200). — Nadeln (aus Benzin). F: 170—171°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, löslich in Eisessig und Benzin. — Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Acetat $C_{10}H_5O_2Br_5 = CHBr:CH\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6.$1^2$-Pentabrom-4-oxy-1-vinyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 200). — F: 172°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Benzin und Eisessig. Unlöslich in Alkalilauge.

3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol, 3-Nitro-4-methoxy-styrol $C_9H_9O_3N = CH_2:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben β-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure und 3.1^2-Dinitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol beim Nitrieren von β-[4-Methoxy-phenyl]-acrylsäure (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird von Kaliumpermanganat zu 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure oxydiert.

1^2-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol, β-Nitro-p-methoxy-styrol, Anisal-nitromethan $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Anisaldehyd mit Nitromethan in wäßr.-alkoh. Alkalilauge bei 0—5° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* **42**, 4779). Durch Kondensation von Anisaldehyd mit Nitromethan mittels methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Erhitzen der abgeschiedenen Natriumverbindung des [Nitromethyl]-[4-methoxy-phenyl]-carbinols $NaC_9H_{10}O_4N$ (Syst. No. 557) mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 42; *Bl.* [3] **29**, 523). Aus Anisaldehyd und Nitromethan durch längeres Stehen mit kohlensaurem Methylamin (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4505; K., D. R. P. 161171; *C.* **1905 II**, 179). Aus α-Nitro-α-anisal-aceton in Äther beim Schütteln mit Natronlauge (WIELAND, BLOCH, *A.*

340, 83). Beim Erhitzen des p-Methoxy-styrol-pseudonitrosits (S. 561) mit Wasser neben dem Oxim des ω-Nitro-4-methoxy-acetophenons (Wi., Semper, *A.* **358**, 69). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); tafelförmige Krystalle (aus Benzol). F: 87° (B., Wahl), 86—87° (R.), 86° (K., Walter). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, leicht in heißem Alkohol (R.). Löslich in Alkalihydroxyden, wobei die gelbe Farbe verschwindet (R.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig 4-Methoxy-phenylacetaldoxim (B., Wahl; R.).

3.1²-Dinitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol, 3.β-Dinitro-4-methoxy-styrol, [3-Nitro-4-methoxy-benzal]-nitromethan $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben β-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure und 3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol beim Nitrieren von β-[4-Methoxy-phenyl]-acrylsäure (Einhorn, Grabfield, *A.* **243**, 369). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Benzol und besonders Chloroform schwerer löslich als 3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure.

4. ***1¹-Oxy-1-vinyl-benzol, α-Oxy-styrol, α-Phenyl-vinylalkohol*** $C_8H_8O = C_6H_5\cdot C(OH):CH_2$ ist desmotrop mit Methyl-phenyl-keton, Acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$, Syst. No. 639.

1¹-Methoxy-1-vinyl-benzol, α-Methoxy-styrol $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (Tiffeneau, *C. r.* **145**, 813). Aus Acetophenon-dimethylacetal $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$ mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (Moureu, *C. r.* **137**, 261; *Bl.* [3] 31, 499). Durch Zersetzung des Dimethylacetals der Benzoylessigsäure $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, neben anderen Produkten (M., *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 498). Durch Erhitzen der β-Methoxy-zimtsäure (Syst. No. 1081) (M., *C. r.* **137**, 261; **138**, 287; *Bl.* [3] 31, 499, 525). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 197° (korr.) (M.). D^0: 1,0178 (T.); D_0^0: 1,0158; D_0^{21}: 1,003 (M.). n_D: 1,5442 (M.). — Wird durch verd. Schwefelsäure leicht unter Bildung von Acetophenon verseift; liefert bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat direkt das Semicarbazon dieses Ketons (M.).

1¹-Äthoxy-1-vinyl-benzol, α-Äthoxy-styrol $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH_2$. *B.* Beim Kochen von 1²-Chlor-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol mit methylalkoholischer Natronlauge (Hoering, *B.* **41**, 1892). Aus 1²-Jod-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (Tiffeneau, *C. r.* **145**, 813). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Acetophenondiäthylacetal bei Gegenwart von Pyridin (Claisen, *B.* **31**, 1020) sowie in kleinerer Menge bei der Destillation von Acetophenondiäthylacetal (C.). Aus β-Äthoxy-zimtsäure durch Erhitzen (Moureu, *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 525). — Öl von charakteristischem, dem Acetophenon ähnlichem Geruch. Kp_{11}: 88—89° (Hoe., *B.* **41**, 1892); Kp: 209—210° (korr.) (M.), 209—211° (C.). D^0: 0,991 (T.); D_0^0: 0,990; $D_0^{17,5}$: 0,9774 (M.); $D^{19,5}$: 0,9855 (Hoe., *B.* **41**, 4460 Anm. 1); D_4^{20}: 0,9709 (Houben, *B.* 41, 3710). $n_D^{17,5}$: 1,5304 (M.). — Wird durch Kochen mit alkoh. Salzsäure in Acetophenon verwandelt (Hoe., *B.* **41**, 1892). Zur Frage der Verseifbarkeit durch Basen vgl.: Hou., *B.* **40**, 4996; **41**, 1029, 3711; Hoe., *B.* **41**, 175, 1891, 4459.

1¹-Isoamyloxy-1-vinyl-benzol, α-Isoamyloxy-styrol $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_5H_{11}):CH_2$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹-isoamyloxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (Tiffeneau, *C. r.* **145**, 813). — Kp: 255—259°. D^0: 0,943.

1¹-Phenoxy-1-vinyl-benzol, α-Phenoxy-styrol $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_5):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenoxy-zimtsäure (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 987). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{14}: 151°. D_{17}^{17}: 1,10729. — Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entstehen Phenol und Acetophenon.

1¹-o-Kresoxy-1-vinyl-benzol, α-o-Kresoxy-styrol $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-o-Kresoxy-zimtsäure (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 988). — Öl. Kp_{10}: 158°. D_{19}^{19}: 1,0554.

1¹-m-Kresoxy-1-vinyl-benzol, α-m-Kresoxy-styrol $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-m-Kresoxy-zimtsäure (Ru., Be., *Soc.* **77**, 1121). — Öl. Kp_{12}: 167—168°. D_{23}^{23}: 1,0484.

1¹-p-Kresoxy-1-vinyl-benzol, α-p-Kresoxy-styrol $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-p-Kresoxy-zimtsäure (Ru., Be., *Soc.* **77**, 989). — Flüssig. Kp_{10}: 162—163°. D_{18}^{18}: 1,10514.

1¹-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-1-vinyl-benzol, α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-styrol $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH_2$. *B.* Aus β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-zimtsäure durch Erhitzen (Ru., Wragg, *Soc.* **79**, 1188). — Farbloses Öl von aromatischem Geruch. Kp_{15}: 178°. D_{21}^{21}: 1,0353.

1¹-[3-Methyl-6-isopropyl-phenoxy]-1-vinyl-benzol, α-Thymoxy-styrol $C_{18}H_{20}O = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]:CH_2$. *B.* Aus β-Thymoxy-zimtsäure durch Erhitzen

(RUHEMANN, *Soc.* **79**, 919). — Farbloses Öl. Erstarrt zu Krystallen vom Schmelzpunkt 26°. Kp_{10}: 177—178°. D^{14}: 0,9925. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

1²-Nitro-1¹-äthoxy-1-vinyl-benzol, β-Nitro-α-äthoxy-styrol $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot NO_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Einw. von alkoh. Kali in der Wärme (WIELAND, *A.* **328**, 242). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 143°. Unlöslich in wäßr. Alkalilauge. Löslich in alkoh. Kali unter teilweiser Zers.

1¹-Phenylthio-1-vinyl-benzol, α-Phenylthio-styrol $C_{14}H_{12}S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus β-Phenylthio-zimtsäure beim Erhitzen (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1182). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 174—175°. D_{25}^{25}: 1,1024.

5. ***1²-Oxy-1-vinyl-benzol, β-Oxy-styrol, β-Phenyl-vinylalkohol*** $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OH$ ist desmotrop mit Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, Syst. No. 640.

1²-Methoxy-1-vinyl-benzol, β-Methoxy-styrol, Methyl-styryl-äther $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. heißer Natriummethylatlösung auf Phenylacetylen (MOUREU, *C. r.* **136**, 288; *Bl.* [3] **31**, 527). — Flüssig. Kp: 210—213° (korr.). D_0^0: 1,015; $D_0^{15,5}$: 1,001. $n_D^{15,5}$: 1,5647. — Wird durch verd. Schwefelsäure unter Bildung von Phenylacetaldehyd verseift.

1²-Äthoxy-1-vinyl-benzol, β-Äthoxy-styrol, Äthyl-styryl-äther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-styrol mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf 180° (ERLENMEYER, *B.* **14**, 1868). Aus β-Brom-styrol und alkoh. Natriumäthylatlösung bei 140° (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 41). Durch Erhitzen von β-Phenoxy-styrol mit alkoh. Kali auf 200°, neben Styrol und Metastyrol (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1963). Aus Phenylacetylen durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130—140° (NEF, *A.* **308**, 270) oder durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlösung im Ölbade (MOUREU, *C. r.* **136**, 288; *Bl.* [3] **31**, 527). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 217° (E.); Kp: 223—226° (korr.) (M.); Kp_{24}: 115° (N.). D^0: 0,9812 (E.); D_0^0: 0,994; D_0^{16}: 0,9823 (M.). n_D^{16}: 1,5514 (M.). — Gibt mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt (E.). Wird von siedender verd. Schwefelsäure, langsamer auch von siedendem Wasser, zu Phenylacetaldehyd und Alkohol verseift (E.; N.; ST., B.).

1²-Propyloxy-1-vinyl-benzol, β-Propyloxy-styrol, Propyl-styryl-äther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. heißer propylalkoholischer Natriumpropylatlösung auf Phenylacetylen (MOUREU, *C. r.* **133**, 288; *Bl.* [3] **31**, 528). — Flüssig. Kp: 238—241° (korr.). D_0^0: 0,978; $D_0^{15,5}$: 0,966. $n_D^{15,5}$: 1,542.

1²-Isobutyloxy-1-vinyl-benzol, β-Isobutyloxy-styrol, Isobutyl-styryl-äther $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. heißer isobutylalkoholischer Natriumisobutylatlösung auf Phenylacetylen (MOUREU, *C. r.* **136**, 288; *Bl.* [3] **31**, 528). — Flüssig. Kp: 248—251° (korr.). D_0^0: 0,958; D_0^{16}: 0,946. n_D^{16}: 1,5342.

1²-Phenoxy-1-vinyl-benzol, β-Phenoxy-styrol, Phenyl-styryl-äther $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenoxy-zimtsäure auf 260°, neben Phenylessigsäurephenylester (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4010 Anm.; ST., BIESENBACH, *B.* **38**, 1961). — Öl. Kp_{16}: 180°; Kp_{14}: 174—175° (ST., K.); Kp_7: 157—158° (ST., B.). D^{18}: 1,0823; $n_D^{17,5}$: 1,5935 (ST., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol Äthylbenzol und Phenol (ST., B.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff β-Phenyl-naphthalin und Phenol (ST., K.). Mit Brom bildet sich ein unbeständiges Dibromid, das unter Verlust von HBr leicht in β-Brom-β-phenoxy-styrol übergeht (ST., B.). Verdünnte Säuren spalten langsam und wenig glatt unter Bildung von Phenylacetaldehyd (ST., B.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entstehen Styrol (bezw. Metastyrol) und Äthyl-styryl-äther.

1²-p-Kresoxy-1-vinyl-benzol, β-p-Kresoxy-styrol, p-Tolyl-styryl-äther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben Phenylessigsäure-p-tolylester und p-Kresoxy-phenyläthylenoxyd $C_6H_5 \cdot CH-CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen beiden CH) durch Erhitzen von α-p-Kresoxy-zimtsäure auf 260—270° (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1968).

1²-Acetoxy-1-vinyl-benzol, β-Acetoxy-styrol, Styryl-acetat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Phenylacetaldehyd (Syst. No. 640) mit Acetanhydrid (SEMMLER, *B.* **42**, 589). — Flüssig. Kp_{10}: 119—121°. D^{20}: 1,065. n_D^{20}: 1,5483. — Beim Behandeln mit Ozon erhält man Benzaldehyd und Benzoesäure. Liefert bei der Reduktion β-Phenyl-äthylalkohol. Durch Erhitzen mit Wasser oder verd. anorganischen Säuren im geschlossenen Rohr auf 100—110° erfolgt Spaltung in Phenylacetaldehyd und Essigsäure.

1²-Chlor-1²-äthoxy-1-vinyl-benzol, β-Chlor-β-äthoxy-styrol $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot O \cdot C_2H_5$ s. bei Phenylketen, Syst. No. 642.

1^2-Brom-1^2-phenoxy-1-vinyl-benzol, β-Brom-β-phenoxy-styrol $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot O \cdot C_6H_5$ s. bei Phenylketen, Syst. No. 642.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-propenyl-benzol, o-Propenyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Methoxy-1-propenyl-benzol, o-Propenyl-anisol, α-[2-Methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Methoxy-benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und trocknem Natriumpropionat (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1023; *A. ch.* [7] **15**, 136). Durch Zerlegen des aus o-Methoxy-benzaldehyd und Äthylmagnesiumbromid oder -jodid entstehenden Produktes mit verd. Schwefelsäure und Destillation des entstandenen Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinols (HELL, A. HOFMANN, *B.* **38**, 1676; vgl. HE., BAUER, *B.* **36**, 1188). Aus Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol durch Destillation bei Gegenwart einer sehr geringen Menge verd. Schwefelsäure (HELL, A. HOFMANN, *B.* **38**, 1677). Beim Behandeln des Produktes der Addition von HI an α-Methyl-β-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure mit Sodalösung (PERKIN, *Soc.* **33**, 213). — Eigentümlich (nicht anisartig) riechendes Öl (HE., A. Ho.). Kp: 220—223° (unkorr.) (M.), 222—223° (P.), 222° (HE., B.). D^0: 1,0075 (M.); D^{15}: 0,9972; D^{30}: 0,9884 (P.); D^{20}: 0,9932 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). n_D^{20}: 1,5604 (G.). Molekularrefraktion: G. — Liefert mit Brom in Chloroform oder Äther x.1^1.1^2-Tribrom-2-methoxy-1-propyl-benzol (S. 499), mit unverdünntem Brom aber x.x.1^1.1^2-Tetrabrom-2-methoxy-1-propyl-benzol (S. 499) (HE., B.).

Pseudonitrosit $C_{20}H_{24}O_8N_4 = [CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer Eisessiglösung des o-Propenyl-anisols oder durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte Lösung von o-Propenyl-anisol (HELL, A. HOFMANN, *B.* **38**, 1678). — Krystallinisch. Zersetzt sich gegen 123°. Fast in allen Solvenzien unlöslich.

Nitrosochlorid $C_{20}H_{24}O_4N_2Cl_2 = [CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Durch Zufügen von Acetylchlorid zu einer gut gekühlten Lösung von o-Propenyl-anisol in überschüssigem Isoamylnitrit (HELL, A. HOFMANN, *B.* **36**, 1678). — Krystallinisches Pulver.

2-Äthoxy-1-propenyl-benzol, o-Propenyl-phenetol, α-[2-Äthoxy-phenyl]-α-propylen $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Äthoxy-benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im geschlossenen Rohr bei 150°, neben α-Methyl-β-[2-äthoxy-phenyl]-acrylsäure (KLAGES, *B.* **37**, 3987). Beim Erhitzen des Chlorids, das man durch Einleiten von HCl in Äthyl-[2-äthoxy-phenyl]-carbinol erhält, mit Pyridin auf 120° (K.). — Öl. Kp_{757}: 230—231°; Kp_{17}: 120—121°. D_4^{24}: 0,97307. n_D^{21}: 1,544. — Wird von Natrium und Alkohol zu 2-Äthoxy-1-propyl-benzol reduziert.

x.1^1- oder x.1^2-Dibrom-2-methoxy-1-[propen-(1^1)-yl]-benzol, α- oder β-Brom-α-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{10}OBr_2 = CH_3 \cdot CH:CBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus x.$1^1$.$1^2$-Tribrom-2-methoxy-1-propyl-benzol (S. 499) durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylatlösung (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1189). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 160—162°.

x.x.1^1- oder x.x.1^2-Tribrom-2-methoxy-1-[propen-(1^1)-yl]-benzol, α- oder β-Brom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_9OBr_3 = CH_3 \cdot CH:CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus x.x.$1^1$.$1^2$-Tetrabrom-2-methoxy-1-propyl-benzol durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylatlösung (H., B., *B.* **36**, 1191). — Dickflüssiges Öl. Kp_{10}: 172—173°.

x.1^1.1^2-Tribrom-2-methoxy-1-[propen-(1^1)-yl]-benzol, α.β-Dibrom-α-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_9OBr_3 = CH_3 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus x-Brom-2-methoxy-1-[propin-(1^1)-yl]-benzol und Brom in Chloroform (H., B., *B.* **36**, 1190). — Dickflüssiges Öl.

x.x.1^1.1^2-Tetrabrom-2-methoxy-1-[propen-(1^1)-yl]-benzol, α.β-Dibrom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_8OBr_4 = CH_3 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus x.x-Dibrom-2-methoxy-1-[propin-(1^1)-yl]-benzol und Brom in Chloroform (H., B., *B.* **36**, 1192). — Dickflüssiges Öl.

2. ***3-Oxy-1-propenyl-benzol, m-Propenyl-phenol, α-[3-Oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Methoxy-1-propenyl-benzol, m-Propenyl-anisol, α-[3-Methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Methoxy-benzaldehyd, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid durch Erhitzen (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1024; *A. ch.* [7] **15**, 136). — Bleibt bei —23° flüssig. D^0: 1,0013.

3-Äthoxy-1-propenyl-benzol, m-Propenyl-phenetol, ***α*-[3-Äthoxy-phenyl]-*α*-propylen** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Äthoxy-benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat, neben viel *α*-Methyl-*β*-[3-äthoxy-phenyl]-acrylsäure (Klages, *B.* **37**, 3989). Durch Erwärmen von m-Äthoxy-benzaldehyd mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid in Äther (K.). — Obstartig riechendes Öl. Kp_{16}: 124—126°. D_4^{22}: 0,9782. n_D^{22}: 1,542. — Wird von Natrium und Alkohol zu 3-Äthoxy-1-propyl-benzol reduziert.

Nitrosochlorid $C_{22}H_{28}O_4N_2Cl_2 = [CH_3\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)-]_2N_2O_2$. *B.* Aus m-Propenyl-phenetol mit Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure in der Kälte (Klages, *B.* **37**, 3990). — F: 122—123°.

3. ***4-Oxy-1-propenyl-benzol, p-Propenyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen, Anol*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Anethol mit 8 Tln. Ätzkali auf 200—230° (Ladenburg, *A. Spl.* **8**, 88). Durch 15-stdg. Erhitzen von Anethol mit alkoh. Kali auf 180—200° (Stoermer, Kahlert, *B.* **34**, 1812). Aus p-Oxy-benzaldehyd und 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur (Béhal, Tiffeneau, *Bl.* [4] **3**, 303). Durch Einw. von Säuren auf die Verbindung $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (Hoering, Baum, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Geruch schwach an Isoeugenol erinnernd, Geschmack süß und zugleich etwas brennend (Bé., T.). F: 93° (L.). Destilliert unter Zersetzung bei 250° (L.). Kp_{14}: 138—140° (B., T.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in siedendem Wasser (Bé., T.); löst sich in Kalilauge und wird durch Säuren in der Kälte unverändert ausgefällt (L.). Beim Stehen einer Lösung von Anol an der Luft wandelt es sich in ein braunes Öl um (L.). Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Anol mit verd. Säuren (L.).

4-Methoxy-1-propenyl-benzol, p-Propenyl-anisol, ***α*-[4-Methoxy-phenyl]-*α*-propylen, Anethol** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Anethol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *V.* Im Anisöl (als Hauptbestandteil) (Cahours, *A.* **41**, 57). Im chinesischen Badianöl (Sternanisöl) (als Hauptbestandteil) (Ca., *A.* **41**, 57; Tardy, *Bl.* [3] **27**, 992). Im Fenchelöl (Ca., *A.* **41**, 57). Im algerischen und galizischen Bitterfenchelöl (Ta., *Bl.* [3] **27**, 995). Im äther. Öl von Magnolia Kobus D. C. (Roure-Bertrand Fils, *C.* **1908** I, 465; Charabot, Laloue, *C. r.* **146**, 183; *Bl.* [4] **3**, 381).

4^3 4^2 4^1 $CH_3\cdot CH:CH-\langle 4 \; 3 \; 2 \; 1 \; 5 \; 6 \rangle-O\cdot CH_3$.

B. Beim Kochen von p-Allyl-anisol (Chavicolmethyläther, Esdragol) mit alkoh. Kalilauge (Grimaux, *Bl.* [3] **11**, 35; Eijkman, *B.* **23**, 859; Verley, D. R. P. 154654; *C.* **1904** II, 1354). Durch Destillation von Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol in Gegenwart einer Spur verd. Schwefelsäure (Hell, A. Hofmann, *B.* **38**, 1680). Aus Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbin-acetat, durch Erwärmen mit alkoh. Kali oder 10-stdg. Kochen mit Pyridin (Klages, *B.* **35**, 2263). Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (Moureu, Chauvet, *Bl.* [3] **17**, 412; Mou., *A. ch.* [7] **15**, 135). Bei Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumjodid auf Anisaldehyd bei Wasserbadtemperatur (Béhal, Tiffeneau, *C. r.* **132**, 563; *Bl.* [4] **3**, 304). Beim Erhitzen von *α*-Methyl-*β*-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure (Perkin, *Soc.* **32**, 669). Beim Behandeln des Produktes der Addition von HBr an *α*-Methyl-*β*-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure mit Sodalösung (Perkin, *Soc.* **32**, 670; **33**, 215).

Über die Trennung des Anethols von p-Allyl-anisol (Chavicolmethyläther) mittels Mercuriacetats vgl. Balbiano, *B.* **42**, 1504; *R. A. L.* [5] **18** I, 374.

Anethol krystallisiert aus Alkohol in Blättern (Cahours, *A.* **41**, 57). Krystallisationsgeschwindigkeit des Anethols: Bruni, Padoa, *R. A. L.* [5] **12** II, 121. F: 22,5° (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 181), 22,3—22,5° (Grimaux, *Bl.* [3] **15**, 779), 21,65° (Landolt, *Ph. Ch.* **4**, 359). Kp_{760}: 235,3° (korr.) (Perkin, *Soc.* **69**, 1250); Kp_{760}: 235,2°; Kp_{700}: 231,7° (Luginin, *C.* **1905** II, 1426); $Kp_{751,1}$ (auf 0° reduziert): 233—233,5° (korr.) (Nasini, Bernheimer, *G.* **15**, 82); Kp_{731}: 233,6° (Orn., Mor., *Am.* **23**, 181); Kp_{14}: 113,5° (Hoering, Grälert, *B.* **42**, 1206). $D^{11,5}$: 0,999 (Eijkman, *B.* **23**, 862); $D_4^{14,9}$: 0,99132; $D_4^{21,6}$: 0,98556; $D_4^{34,4}$: 0,97595; $D_4^{77,3}$: 0,94041 (Na., Bern., *G.* **15**, 85); D_{15}^{15}: 0,9936; D_{20}^{20}: 0,9905; D_{25}^{25}: 0,9875 (Perkin, *Soc.* **69**, 1226); D^{21}: 0,9870 (Gladstone, *Soc.* **49**, 623); $D^{21,5}$: 0,9887 (R. Schiff, *A.* **223**, 261); D^{28}: 0,989 (Kraut, Schlun, *J.* **1863**, 552); D^{30}: 0,9852; D^{45}: 0,9761 (Perkin, *Soc.* **32**, 670; **33**, 215). Fast unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältnis in Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, Benzol, absol. Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther (Orn., Mor., *Am.* **23**, 182). $n_\alpha^{11,5}$: 1,5558; $n_D^{11,5}$: 1,5624; $n_\gamma^{11,5}$: 1,5988 (Eijkman, *B.* **23**, 862; $n_\alpha^{14,9}$: 1,55559; $n_D^{14,9}$: 1,56259; $n_\beta^{14,9}$: 1,58311; $n_\gamma^{14,9}$: 1,59817; $n_\alpha^{21,6}$: 1,55209; $n_D^{21,6}$: 1,55913; $n_\beta^{21,6}$: 1,57770; $n_\alpha^{34,4}$: 1,54692; $n_D^{34,4}$: 1,55368; $n_\beta^{34,4}$: 1,57180; $n_\gamma^{34,4}$: 1,58817; $n_\alpha^{77,3}$: 1,52526; $n_D^{27,3}$: 1,53181; $n_\beta^{77,3}$: 1,54921 (Na., Bern., *G.* **15**, 85); n_D^{21}: 1,5614 (Gla., *Soc.* **49**, 623). Oberflächenspannung: Bolle, Guye, *C.* **1905** I, 868. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: Lu., *C.* **1905** II, 1426. Molekulare Ver-

brennungswärme bei konstantem Druck: 1342,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1247.

Anethol verändert sich unter der Einw. des Sonnenlichtes, wobei (neben anderen Produkten) 4.4'-Dimethoxy-stilben entsteht (HOERING, GRÄLERT, *B.* **42**, 1206; vgl. DE VARDA, *G.* **21**, 183). Beim Erhitzen von Anethol auf 250—275° entstehen die Methyläther des p-Kresols und des p-Propyl-phenols (ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 862). Bei der Einw. von Fluorbor auf siedendes Anethol entsteht ein oberhalb 360° siedendes polymerisiertes Anethol (KLAGES, *B.* **32**, 1437 [1]). Anethol gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ die Verbindung $(C_{10}H_{12}O)_2$ (Metanethol; s. S. 568) (PERRENOUD, *A.* **187**, 68; ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 859; vgl. GERHARDT, *A.* **48**, 234). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anethol entsteht die Verbindung $(C_{10}H_{12}O)_x$ („Anisoin"; s. S. 568) (CAHOURS, *A.* **41**, 63); bei längerer Einw. der konz. Schwefelsäure entsteht aus dem „Anisoin" eine Sulfonsäure $(C_{10}H_{12}O_4S)_x$ (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 195). Auch bei Einw. von Phosphorsäure auf Anethol erhält man „Anisoin" (CAHOURS, *A.* **41**, 64), desgl. mit Zinntetrachlorid oder Antimontrichlorid (GERHARDT, *J. pr.* [1] **36**, 270). Jod in Acetonlösung oder in Kaliumjodidlösung polymerisiert Anethol zu „Anisoin", Jod in alkoh. Lösung dagegen nicht (WILL, RHODIUS, *A.* **85**, 230; ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 856). Anethol wird von Ozon zu Anisaldehyd oxydiert (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 126; OTTO, VERLEY, D. R. P. 97620; *C.* **1898** II, 693). Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entstehen Anisaldehyd und Anissäure (CAHOURS, *A.* **41**, 65; **56**, 307; LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1076). Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (ROSSEL, *A.* **151**, 28). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure und Anissäure (GARELLI, *G.* **20**, 693; BALBIANO, NARDACCI, *G.* **38** I, 263). Oxydation durch Mercuriacetat s. S. 568. Oxydation durch Jod und Quecksilberoxyd s. unten. Anethol geht bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in p-Propyl-anisol über (KLAGES, *B.* **32**, 1436), desgl. bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (HENRARD, *C.* **1907** I, 343). Bei Behandlung von Anethol mit 1 Mol.-Gew. Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 0° erhält man $1^1.1^2$-Dichlor-4-methoxy-1-propyl-benzol (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). Durch Einw. der gleichmolekularen Menge PCl_5 auf Anethol und Destillation des Reaktionsproduktes entsteht Chloranethol $C_3H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (F: 6°) (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 90). In kalt gehaltener äther. Lösung vereinigt sich Anethol mit 1 Mol.-Gew. Brom zu $1^1.1^2$-Dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 94; HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 198). Beim Eintröpfeln von wenig überschüssigem Brom in eine absol. äther. Lösung von Anethol entsteht $3.1^1.1^2$-Tribrom-4-methoxy-1-propyl-benzol (HELL, GÄRTNER, *J. pr.* [2] **51**, 424; HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 194). Bei raschem Eintragen von 200° warmem Anethol in überschüssiges Brom entsteht $3.5.1^1.1^2$-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol (F: 101,5°) neben $3.5.1^1.1^2$-Tetrabrom-4-oxy-1-propyl-benzol (HOERING, *B.* **37**, 1549, 1558). Anethol liefert in Eisessiglösung mit Natriumnitritlösung unter Kühlung Anetholpseudonitrosit (S. 569), ohne Kühlung Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \text{——} C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ O \diagdown N \cdot O \cdot N \end{array}$ (Syst. No. 4637) und das amphi-Dioxim des Methyl-[4-methoxy-phenyl]-diketons $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (WIELAND, *B.* **38**, 3021; *A.* **329**, 261, 267; vgl. TÖNNIES, *B.* **13**, 1845; **20**, 2982; BOERIS, *G.* **23** II, 165). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in die kaltgehaltene Chloroformlösung des Anethols entsteht Anetholnitrosochlorid (S. 569) (TÖNNIES, *B.* **12**, 169; TILDEN, FORSTER, *Soc.* **65**, 330; E. SCHMIDT, ADLUNG, *C.* **1904** II, 1038); dieses entsteht auch aus Anethol in Eisessiglösung mit Isoamylnitrit und Salzsäure (WALLACH, H. MÜLLER, *A.* **332**, 326; E. SCHMIDT, ADLUNG, *C.* **1904** II, 1038), sowie durch Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Anethol in Äthylnitrit (KLAGES, *B.* **35**, 2263). Anethol addiert 1 Mol.-Gew. HCl bezw. HBr; die sehr unbeständigen Additionsprodukte liefern mit alkoh. Kali neben Isoanethol $(C_{10}H_{12}O)_2$ (S. 568) und Metanethol $(C_{10}H_{12}O)_2$ (S. 568) 4-Methoxy-1^1 oder 1^2-äthoxy-1-propyl-benzol (Syst. No. 557) (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 183, 191, 194). Anethol zerfällt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Methyljodid und ein Harz (LADENBURG, LEVERKUS, *A.* **141**, 260). Beim Erhitzen von Anethol mit festem Kali auf 200—230° werden p-Oxy-benzoesäure und Anol $C_9H_{10}O$ (S. 566) gebildet (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 88); letzteres entsteht aus Anethol auch durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 180—200° (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1812). Anethol wird durch alkoh. $n/_2$-Alkalilauge unter Bildung von Anisaldehyd und Anissäure angegriffen (HENRIQUES, *Z. Ang.* **10**, 400). Bei Einw. von gelbem HgO und Jod oder von $HgCl_2$ und Jod auf Anethol in 96 vol.-%igem Alkohol entsteht ein leicht zersetzliches Additionsprodukt $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5I(OH)$, das durch Behandlung mit HgO in alkoh. Lösung in α-[4-Methoxy-phenyl]-propionaldehyd (p-Methoxy-hydratropaaldehyd) übergeht (BOUGAULT, *C. r.* **130**, 1766; *Bl.* [3] **25**, 444;

[1]) Die abweichenden Angaben LANDOLPHS (*B.* **13**, 145) beziehen sich wahrscheinlich auf ein Anethol, das aus einem mit Fenchelöl verfälschten Anisöl gewonnen wurde (WIENHAUS, Privatmitteilung).

A. ch. [7] **25**, 488, 515). Bei der Einw. von gelbem HgO und Jod in wasserfreiem Methylalkohol bezw. Äthylalkohol entstehen die Verbindungen 1[2]-Jod-4.1[1]-dimethoxy-1-propyl-benzol bezw. 1[2]-Jod-4-methoxy-1[1]-äthoxy-1-propyl-benzol; wendet man überschüssiges gelbes HgO an, so werden die entstandenen Zwischenprodukte unter HI-Abspaltung und Umlagerung in die Verbindungen $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot O\cdot C_2H_5$ übergeführt (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 594; *Bl.* [4] **1**, 1212). Bringt man Anethol mit Mercuriacetatlösung zusammen, so bildet sich Mercuroacetat und 1[1].1[2]-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol (BALBIANO, PAOLINI, NARDACCI, *R. A. L.* [5] **11** II, 68; *G.* **36** I, 261; *B.* **35**, 2997). — Anethol besitzt intensiv süßen Anisgeschmack (vgl. EIJKMAN, *B.* **23**, 859). Physiologische Wirkung des Anethols: VARENNE, ROUSSEL, GODEFROY, *C. r.* **137**, 1294.

Verbindung von Anethol mit Pikrinsäure $C_{10}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus Anethol und Pikrinsäure in alkoh. Lösung (AMPOLA, *G.* **24** I, 432). — Karminrote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 70° (Zers.) (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 184).

Metanethol, festes Dianethol $C_{20}H_{24}O_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzollösung bestimmt worden (ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 860). — *B.* Durch Erhitzen von Anethol mit geschmolzenem $ZnCl_2$ und Behandlung der in Reaktion geratenen Masse mit überhitztem Wasserdampf (PERRENOUD, *A.* **197**, 68; O., T., M., *Am.* **19**, 859; vgl. GERHARDT, *A.* **46**, 234). — Nadeln (aus Eisessig). F: 132° (P.), 133—133,5° (O., T., M.). Sublimiert bei 115—120° (P.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (P.). Siedet unter teilweiser Zersetzung über 300° (P.). Wenig löslich in kaltem Äther und noch weniger in kaltem Alkohol; leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2, sehr leicht in kochendem Eisessig (P.).

Metanetholdisulfonsäure $C_{20}H_{24}O_8S_2 = C_{20}H_{22}O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Lösen von 1 Tl. Metanethol in 4—6 Tln. kalter konz. Schwefelsäure (PERRENOUD, *A.* **197**, 73). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). — $CaC_{20}H_{22}O_8S_2 + H_2O$. Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. — $BaC_{20}H_{22}O_8S_2 + H_2O$. Säulen. Reichlich löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol.

Metanethol-bis-sulfonsäurechlorid $C_{20}H_{22}O_6Cl_2S_2 = C_{20}H_{22}O_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Metanetholdisulfonsäure mit PCl_5 (PERRENOUD, *A.* **197**, 75). — Säulen (aus Eisessig). F: 182—183°. Löslich in Äther, Eisessig und Chloroform.

Isoanethol, flüssiges Dianethol $C_{20}H_{24}O_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroformlösung bestimmt worden (ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 860). — *B.* Bei der trocknen Destillation von „Anisoin"; wird das entstandene Produkt mit Wasser destilliert, so bleibt Isoanethol zurück, während Anethol übergeht (KRAUT, SCHLUN, *J.* **1863**, 552). — Hellgelb, dickflüssig. Bleibt bei 380° unverändert; Kp_{100}: 245—255° (O., T., M.). Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol (K., SCH.). Gebt in Berührung mit konz. Schwefelsäure in „Anisoin" über (K., SCH.). Alkoh. Kali wirkt nicht auf Isoanethol (K., SCH.).

„Anisoin" $(C_{10}H_{12}O)_x$. *B.* Beim Schütteln von Anethol mit kleinen Quantitäten konz. Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure (CAHOURS, *A.* **41**, 63). Bei der Einw. von $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ (GERHARDT, *J. pr.* [1] **36**, 270), einer Lösung von Jod in Jodkalium (WILL, RHODIUS, *A.* **65**, 230) oder von Benzoylchlorid (AELSMANN, KRAUT, *J. pr.* [1] **77**, 491) auf Anisöl. — *Darst.* Zu einer Lösung von Anethol in Aceton wird so viel Jod gegeben, als sich auflöst; dann wird einige Minuten gekocht und mit Zinkstaub entfärbt (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 197). — Konnte nicht in deutlich krystallisierter Form, auch nicht mit bestimmtem Schmelzpunkt erhalten werden (O., TERRASSE, M., *Am.* **19**, 856). Unlöslich in Wasser und heißem Alkohol, löslich in Äther (W., R.). — Liefert bei der Destillation Methyl-p-tolyl-äther, Anethol und Isoanethol (O., M., *Am.* **23**, 188, 198; vgl. KRAUT, SCHLUN, *J.* **1863**, 552). Wird beim Kochen mit Kalilauge, Ammoniak, verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure nicht verändert (W., R.). Sulfurierung durch konz. Schwefelsäure führt zu einer Sulfonsäure $(C_{10}H_{12}O_4S)_x$ (vgl. O., M., *Am.* **23**, 195).

Verbindung $(C_{10}H_{11}OBr)_x$ („Bromanisoin" ?). *B.* Beim Kochen einer äther. Lösung von 3.1[1].1[2]-Tribrom-4-methoxy-1-propyl-benzol mit Zinkstaub (HELL, GÄRTNER, *J. pr.* [2] **51**, 425). Beim Behandeln einer äther. Lösung von „Anisoin" $(C_{10}H_{12}O)_x$ (s. o.) mit Brom (H., G.). — Pulver.

Verbindung $(C_{10}H_{10}O_5N_2)_x = [C_{10}H_{10}O(NO_2)_2]_x$ („Dinitroanisoin" ?). *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Anethol (CAHOURS, *A.* **41**, 73) oder „Anisoin" (KRAUT, *Gm.* **4**, 207). — Pulver. Entwickelt beim Kochen mit konz. Alkalilauge viel Ammoniak.

„Thianisoinsäure" $C_{10}H_{14}O_4S$. *B.* Man erhitzt Anethol 1 Stde. lang mit Salpetersäure (D: 1,1), destilliert das gebildete Öl für sich und schüttelt das Destillat mit Natriumdisulfitlösung und etwas Alkohol. Hierdurch scheidet sich das Salz $NaC_{10}H_{13}O_4S$ ab. Dieses wird in das Bariumsalz übergeführt und letzteres mit Schwefelsäure zerlegt (STÄDELER, WÄCHTER, *A.* **116**, 161; vgl. LIMPRICHT, *A.* **97**, 365). — Die freie Säure bildet eine krystallinische Masse, die 2 Mol. Krystallwasser enthält. Schmeckt süß; schmilzt unter 100° und verliert bei 100° das Krystallwasser; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (ST., W.). Sehr beständig (ST., W.). — Salze: ST., W. $NaC_{10}H_{13}O_4S + H_2O$. Warzenförmig vereinigte

Blättchen. Löslich in 6,5 Tln. Wasser bei mittlerer Temperatur, sehr wenig in kaltem, reichlich in kochendem Alkohol. — $Mg(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Löslich in Alkohol. — $Ca(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem Alkohol reichlich löslich. — $Ba(C_{10}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Löslich in 12 Tln. Wasser bei mittlerer Temperatur, wenig löslich in kochendem Alkohol. Krystallisiert unverändert aus heißer verd. Salzsäure.

Anetholpseudonitrosit $C_{20}H_{24}O_6N_4 = [CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Aus Anethol in Eisessiglösung und $NaNO_2$ unter Kühlung (Tönnies, *B.* **13**, 1845; Wieland, *A.* **329**, 261). Aus Anethol und nitrosen Gasen in Äther unter Kühlung (Wi.). — *Darst.* Auf 200—300 ccm verd. Schwefelsäure schichtet man eine Lösung von 20 g Anethol in 1 Liter Ligroin und läßt unter äußerer Kühlung konz. Natriumnitritlösung durch einen in die Säure tauchenden Trichter einlaufen, bis das Ligroin klar erscheint (Wallach, H. Müller, *A.* **332**, 318). Verwendung von Äther an Stelle von Ligroin bei vorstehendem Verfahren: Meisenheimer, Jochelson, *A.* **355**, 295. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121° (Wa., H. Mü.); zersetzt sich gegen 120° (Wi.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht aber in Chloroform (Wi.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ O\langle N\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4637) (Wi.). Mit alkoh. Ammoniak oder alkoh. Kali entsteht 4[2]-Nitro-anethol (S. 570) (Wi.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht das Oxim des [α-Nitro-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-ketons $CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Wi.). Mit Acetylchlorid bildet sich 4[2]-Nitroanethol (Wa., H. Mü.).

Anetholnitrosochlorid $C_{20}H_{24}O_4N_2Cl_2 = [CH_3\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in eine kaltgehaltene Lösung von Anethol in Chloroform (Tönnies, *B.* **12**, 169; Tilden, Forster, *Soc.* **65**, 330; E. Schmidt, Adlung, *C.* **1904** II, 1038). Durch Zufügen einiger Tropfen Acetylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Anethol in Äthylnitrit (Klages, *B.* **35**, 2263). — *Darst.* Aus Anethol in Eisessiglösung durch Isoamylnitrit und Salzsäure (Wallach, H. Müller, *A.* **332**, 326). — Platten aus Chloroform; Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 127—128° (W., H. Mü.), 127° (Zers.) (Ti., F.), 123° (Zers.) (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 188). Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Essigester, schwer in heißem absol. Alkohol und Aceton, fast unlöslich in gewöhnlichem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther (O., Mo.). — Wird durch Kochen mit Alkohol oder Eisessig in Anisaldehyd und Hydroxylamin zerlegt (W., H. Mü.). Beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung entsteht das Oxim des [α-Methoxy-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-ketons $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (W., H. Mü.).

4-Äthoxy-1-propenyl-benzol, p-Propenyl-phenetol, α-[4-Äthoxy-phenyl]-α-propylen, Anäthol $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Allyl-phenetol durch Kochen mit alkoh. Kali (Verley, D. R. P. 154654; *C.* **1904** II, 1354). Aus p-Äthoxy-benzaldehyd und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur, neben einem Polymeren vom Kp_{14}: 233° (Béhal, Tiffeneau, *Bl.* [4] **3**, 306). Aus dem Acetat des Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinols durch Kochen mit Pyridin (Klages, *B.* **35**, 2265). — Blättchen (aus Alkohol). F: 61° (V.), 58—59° (B., T.). Kp_{750}: 241° (V.); Kp_{760}: 242°; Kp_{18}: 134—136°; flüchtig mit Wasserdampf (K., *B.* **35**, 2265). — Wird von Natrium und Alkohol zu p-Propyl-phenetol reduziert (K., *B.* **37**, 3990). Bildet ein Dibromid vom F: 55° (B., T.). Riecht und schmeckt anisartig (V.).

Anätholnitrosochlorid $C_{22}H_{28}O_4N_2Cl_2 = [CH_3\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)-]_2N_2O_2$ (vgl. Wallach, H. Müller, *A.* **332**, 330). — *B.* Durch Zufügen eines Tropfens Acetylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Anäthol in Äthylnitrit (Klages, *B.* **35**, 2265). — Krystalle. F: 115,5°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig, Äther.

1[2]-Chlor-4-methoxy-1-[propen-(1[1])-yl]-benzol, β-Chlor-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 4[2]-Chlor-anethol $C_{10}H_{11}OCl = CH_3\cdot CCl:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen von Anethol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 und Destillation des Reaktionsproduktes (Ladenburg, *A. Spl.* **8**, 90). Bei der Destillation von 1[1].1[2]-Dichlor-4-methoxy-1-propyl-benzol im Vakuum (Darzens, *C. r.* **124**, 564). — Flüssigkeit von anisartigem Geruch (D.). Erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt bei 6°; Kp: 258° (L.). D_0^0: 1,1350 (D.); D^0: 1,1154 (L.). — Gibt beim Erhitzen mit Silberacetat auf 250° Anissäure (L.). Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kali den Äther $CH_3\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (S. 588) (L.).

x.x.x-Trichlor-4-methoxy-1-propenyl-benzol, Trichloranethol $C_{10}H_9OCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Anethol (Cahours, *A.* **41**, 62). — Sirup. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

1[2]-Brom-4-methoxy-1-[propen-(1[1])-yl]-benzol, β-Brom-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 4[2]-Brom-anethol $C_{10}H_{11}OBr = CH_3\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation des 1[2]-Brom-4-methoxy-1[1]-acetoxy-1-propyl-benzols $CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Tiffeneau, Daufresne, *C. r.* **144**, 1355). — Kp_{15}: 153—154°. D^0: 1,325.

3.x-Dibrom-4-methoxy-1-propenyl-benzol, α-[3.x-Dibrom-4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 2.x-Dibrom-anethol $C_{10}H_{10}OBr_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von 3.x.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol (F: 113—114°, S. 502) gelöst in Äther, mit überschüssigem Zinkstaub (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 204). — Prismen (aus Petroläther). F: 76°. — Wird durch Brom in 3.x.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol zurückverwandelt.

3.1²-Dibrom-4-methoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol, β-Brom-α-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 2.4²-Dibrom-anethol $C_{10}H_{10}OBr_2 = CH_3\cdot CBr:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 3.1¹.1²-Tribrom-4-methoxy-1-propyl-benzol mit absol. Alkohol (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 195; vgl. HELL, HOLLENBERG, *B.* **29**, 682, 689; POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 328). — Prismen (aus Äther). F: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

3.5.1²-Tribrom-4-methoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol, β-Brom-α-[3.5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 2.6.4²-Tribrom-anethol $C_{10}H_9OBr_3 = CH_3\cdot CBr:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol beim Kochen mit einer alkoh. Natriumäthylatlösung (HOERING, *B.* **37**, 1552). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Chloroform, Benzol, Äther. — Geht bei Gegenwart von HBr-Dampf durch Sauerstoffaufnahme in [α-Brom-äthyl]-[3.5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-keton über. Gibt mit Brom 3.5.1¹.1².1²-Pentabrom-4-methoxy-1-propyl-benzol.

1²-Nitro-4-methoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol, β-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, 4²-Nitro-anethol $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C(NO_2):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anethol-pseudonitrosit und alkoh. Ammoniak oder alkoh. Kali (WIELAND, *A.* **329**, 263, 265; MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 296). Aus Anisaldehyd und Nitroäthan in Gegenwart von Äthylamin oder Isoamylamin (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4508). — *Darst.* Man trägt Anetholpseudonitrosit in überschüssiges Acetylchlorid ein, zerstört nach beendigter Reaktion überschüssiges Chlorid durch Schütteln mit Wasser, neutralisiert mit Soda und äthert aus. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Pottasche destilliert man im Vakuum (WALLACH, H. MÜLLER, *A.* **332**, 319). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 48° (WI.), 47° (WALLACH, H. MÜ.). Flüchtig mit Wasserdampf (WI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (K., WALTER). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub + Essigsäure Methyl-anisyl-ketoxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (WALLACH, *A.* **332**, 314). Beim Digerieren der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbade entsteht Anisaldoxim, beim Digerieren mit Pottasche allein Anisaldehyd (WALLACH, H. MÜ.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Anisaldehyd und Hydroxylamin (WALLACH, H. MÜ.).

4. ***1³-Oxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol, Styryl-carbinol, γ-Phenyl-allylalkohol, γ-Oxy-α-phenyl-α-propylen, Zimtalkohol, Styron*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Zimtsäure gebunden, im flüssigen Storax (SIMON, *A.* **31**, 274; TÖL, *A.* **70**, 3). An Zimtsäure gebunden, im gewöhnlichen Perubalsam (DELAFONTAINE, *Z.* **1869**, 156). Als Ester im weißen Perubalsam von Honduras (HELLSTRÖM, *Ar.* **243**, 234). — *B.* Durch Reduktion von Cinnamylidendiacetat in der 4—5-fachen Menge 80%iger Essigsäure mit Eisenfeilspänen (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **33**, 858). — *Darst.* Man destilliert reines Styracin (Zimtsäurecinnamylester) mit konz. Kalilauge. Ein Teil des Styrons scheidet sich im Destillat aus. Den Rest gewinnt man durch Versetzen des Destillates mit Kochsalz und Ausschütteln mit Äther (TÖL).

Nadeln. F: 33° (TÖL), 32° (BARBIER, LÉSER). Kp_{760}: 257,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1228); $Kp_{747,3}$: 253,5—254,5° (BRÜHL, *A.* **235**, 16); Kp: 250° (WOLFF, *A.* **75**, 300); Kp_{14}: 142—145° (BARBIER, LÉSER). D^{13}: 1,0318 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 245); D^{23}: 1,045 (BARBIER, LÉSER); D_4^{20}: 1,0440, D_4^{33}: 1,0338 (BRÜHL); $D_4^{24,8}$: 1,04017; $D_4^{35,1}$: 1,03024; $D_4^{77,3}$: 1,00027 (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 84); D_{35}^{35}: 1,0397; D_{50}^{50}: 1,0348; D_{75}^{75}: 1,0283; D_{100}^{100}: 1,0258 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1229). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (TÖL). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 252. n_α^{20}: 1,57510; n_D^{20}: 1,58190; n_γ^{20}: 1,61631; n_α^{33}: 1,56907; n_D^{33}: 1,57580; n_γ^{33}: 1,60984 (BRÜHL); n_D^{13}: 1,5579 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 245). $n_D^{24,8}$: 1,57990 (PERKIN, *Soc.* **61**, 308); $n_\alpha^{24,8}$: 1,57311; $n_D^{24,8}$: 1,57990; $n_\beta^{24,8}$: 1,59603; $n_\gamma^{24,8}$: 1,61416; $n_\alpha^{35,1}$: 1,56767; $n_D^{35,1}$: 1,57539; $n_\beta^{35,1}$: 1,59193; $n_\alpha^{77,3}$: 1,54939; $n_D^{77,3}$: 1,55566; $n_\beta^{77,3}$: 1,57301 (NASINI, BERNHEIMER); $n_\alpha^{25,6}$: 1,56979; $n_D^{25,6}$: 1,57634; $n_\beta^{25,6}$: 1,59407 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 352). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1247. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **6**, 310. — Zimtalkohol geht bei der Oxydation durch Luft in Gegenwart von Platinschwarz in Zimtaldehyd über (STRECKER, *A.* **93**, 370). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Zimtsäure (WOLFF). Beim Erhitzen von Zimtalkohol mit konz. Kalilauge und Bleisuperoxyd entstehen Zimtsäure und Benzaldehyd (WOLFF). Benzaldehyd entsteht auch beim Erhitzen von Zimtalkohol mit Salpetersäure (WOLFF), oder mit

Braunstein und Schwefelsäure (Töl, *A.* **70**, 5). Zimtalkohol liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Propenyl- und Propylbenzol (Klages, *B.* **39**, 2589). In Gegenwart von viel Wasser liefert Zimtalkohol mit Natriumamalgam hauptsächlich γ-Phenyl-propylalkohol, daneben etwas Propenylbenzol (Fittig, Rügheimer, *A.* **172**, 122); in Gegenwart von wenig Wasser und bei Anwendung von natriumreichem Amalgam werden Styrol und Methylalkohol, aber kein Propenylbenzol gebildet (Hatton, Hodgkinson, *Soc.* **39**, 319). Zimtalkohol geht bei der Einw. von Natriumammonium (1 At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Zimtalkohol) bei -80^0 in ein Gemisch von Propenylbenzol und γ-Phenyl-propylalkohol über, in dem letzterer weitaus das Hauptprodukt ist (Chablay, *C. r.* **143**, 829). Beim Erhitzen von Zimtalkohol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 180—200° entstehen Toluol und Propenylbenzol (Tiemann, *B.* **11**, 671). Zimtalkohol verbindet sich direkt mit Brom zu $\beta.\gamma$-Dibrom-γ-phenyl-propylalkohol (Grimaux, *Bl.* [2] **20**, 120). Wärmetönung bei der Addition von Brom: Luginin, Kablukow, *C.* **1907** II, 133. Bei 8-stdg. Kochen von Zimtalkohol mit Natriumdisulfitlösung entsteht die Verbindung $C_9H_{11}O_4SNa$ (weißes zersetzliches Salz; leicht löslich in Wasser, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Alkohol) (Labbé, *Bl.* [3] **21**, 1078). Zimtalkohol wird von kalter alkoh. Kalilauge stark angegriffen unter Bildung von Benzaldehyd und anderen Produkten (Henriques, *Z. Ang.* **10**, 399). Liefert mit Chlorwasserstoff Cinnamylchlorid, mit Eisessig-Bromwasserstoff Cinnamylbromid (Klages, Klenk, *B.* **39**, 2552). Beim Behandeln von Zimtalkohol mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_9H_{12}O_3S$, deren Bariumsalz in Blättern krystallisiert und sich in 17 Tln. Wasser von 10° löst (Jacobsen, *A.* **143**, 90).

1³-Äthoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol, Äthyl-cinnamyl-äther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und Natriumäthylat (Ramdohr, *J.* **1858**, 448). Aus Cinnamylbromid durch Einw. von alkoh. Kali bei 130° (Klages, Klenk, *B.* **39**, 2552). — Schwach riechendes Öl. Kp: 231—232° (K., K.). Schwerer als Wasser (R.).

Dicinnamyläther $C_{18}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtalkohol mit B_2O_3 auf 100° (Ramdohr, *J.* **1858**, 447). — Hellgelbes dickes Öl. Schwerer als Wasser. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation.

Trichloracetaldehyd-mono-cinnamylacetal, [$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-cinnamyl-äther, Chloral-zimtalkoholat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus berechneten Mengen Chloral und Zimtalkohol (Kuntze, *Ar.* **246**, 99). — Krystalle. F: 42°.

Ameisensäure-cinnamylester, Cinnamylformiat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus 1,1 Mol.-Gew. Ameisenessigsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Zimtalkohol unterhalb 50° (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 423; vgl. D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — F: 0°. Kp: 250—254°; Kp_{23}: 138—139°. D°: 1,086.

Dicinnamylsulfid $C_{18}H_{18}S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und K_2S in Alkohol (Ramdohr, *J.* **1858**, 447). — Gelbliches übelriechendes Öl. Nicht destillierbar.

Cinnamylthio-essigsäure $C_{11}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Behandeln von Cinnamal-bis-thioglykolsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 643) mit Zinkstaub in alkal. Lösung (Bongartz, *B.* **21**, 481). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 76—77°.

5. ***4-Oxy-1-allyl-benzol, p-Allyl-phenol, γ-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen, Chavicol*** $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *V.* Findet sich neben Terpenen im äther. Betelöle (aus den Blättern von Chavica Betle Miq., Java, Ostindien) (Eijkman, *B.* **22**, 2739). — Bleibt bei −25° flüssig; Kp: 237°; D^{13}: 1,041; D^{22}: 1,034 (E., *B.* **22**, 2739); $D_{4\,vac}^{18,4}$: 1,0226; $D_{4\,vac}^{77,6}$: 0,9701 (E., *R.* **14**, 189); D_4^{18}: 1,033 (E., *B.* **23**, 862). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther (E., *B.* **22**, 2739). n_α^{18}: 1,5393; n_D^{18}: 1,5441; n_γ^{18}: 1,6689 (E., *B.* **23**, 862); $n_{\alpha\,vac}^{18,4}$: 1,54236; $n_{\beta\,vac}^{18,4}$: 1,56079; $n_{\alpha\,vac}^{77,6}$: 1,51374; $n_{\beta\,vac}^{77,6}$: 1,53101 (E., *R.* **14**, 189). Die wäßr. Lösung wird durch einen Tropfen $FeCl_3$ blau gefärbt (E., *B.* **22**, 2739). — Antiseptische Wirkung: E., *B.* **22**, 2741.

4-Methoxy-1-allyl-benzol, Chavicolmethyläther, Esdragol (Estragol) $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *V.* Im chinesischen Badianöl (Sternanisöl) (Tardy, *Bl.* [3] **27**, 992). Im Kerbelöl (Charabot, Pillet, *Bl.* [3] **21**, 368). In kleiner Menge im russischen Anisöl (Bouchardat, Tardy, *Bl.* [3] **15**, 616). Im Esdragonöle (Grimaux, *Bl.* [3] **11**, 34) zu 60 bis 75% (Daufresne, *C.* **1903** I, 1058; *Bl.* [4] **3**, 333; *A. ch.* [8] **13**, 405). Im Bitterfenchelöl, am reichlichsten im algerischen Öl (Tardy, *Bl.* [3] **27**, 995). Im deutschen Basilicumöl (Bertram, Walbaum, *Ar.* **235**, 183). Im französischen Basilicumöl (Dupont, Guerlain, *C. r.* **124**, 301; *Bl.* [3] **19**, 151). Im algerischen Basilicumöl (Roure-Bertrand fils, *C.*

1904 I, 166). Im Réunion-Basilicumöl (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 179). Über weiteres Vorkommen von Esdragol in ätherischen Ölen s. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. IV [Leipzig 1907], S. 71 ff. — *B.* Aus Chavicol beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (EIJKMAN, *B.* **22**, 2743). Aus Allylbromid und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, *C. r.* **139**, 482; VERLEY, D. R. P. 154654; *C.* **1904** II, 1354). — Über die Trennung des Esdragols von Anethol mittels Mercuriacetats vgl. BALBIANO, *B.* **42**, 1504; *R. A. L.* [5] **18** I, 374. — Flüssig. Kp: 215—216° (korr.) (GRIMAUX), 214—215° (KLAGES, *B.* **32**, 1439), 212° (DUPONT, GUERLAIN); Kp_{25}: 108—114° (VERLEY); Kp_{12}: 95° bis 96° (DAUFRESNE). D^{15}: 0,9755 (TIFFENEAU); D^{21}: 0,9645 (DAUFRESNE). n_D: 1,5236 (TIFFENEAU). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1335,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **10**, 415). — Geht bei 1-tägigem Kochen mit 3—4 Vol. konz. alkoh. Kalilauge in Anethol über (GRIMAUX; EIJKMAN, *B.* **23**, 859; TIFFENEAU). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kalter essigsaurer Lösung 4-Methoxy-phenylessigsäure und Anissäure (EIJKMAN, *B.* **22**, 2744; BERTRAM, WALBAUM). Wird von Natrium und Alkohol nicht reduziert (KLAGES, *B.* **32**, 1439). Läßt sich aber nach dem Verfahren von SABATIER und SENDERENS bei 200° zu p-Propyl-anisol reduzieren (DAUFRESNE, *Bl.* [4] **3**, 334; *A. ch.* [8] **13**, 409). Fixiert in Gegenwart von alkoholfreiem, mit Wasser gesättigtem Äther bei der Einw. von Jod und HgO 1 Mol.-Gew. IOH unter Bildung des 1^3-Jod-1^2-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzols $CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$; in absol.-methylalkoholischer Lösung bildet sich bei der Einw. von Jod und HgO 1^3-Jod-4.1^2-dimethoxy-1-propyl-benzol $CH_2I\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 323; *A. ch.* [8] **13**, 418; vgl. BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 493; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1596). Liefert bei längerem Stehen mit konz. wäßr. Mercuriacetatlösung ein Gemisch zweier isomerer Acetate $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_2H_3(OH)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (BALBIANO, PAOLINI, *B.* **36**, 3580; TONAZZI, BALBIANO, *G.* **36** I, 265).

Esdragol-*α*-nitrosit $C_{20}H_{24}O_8N_4 = [O_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2N_2O_2$. *B.* Aus Esdragol und salpetriger Säure (RIMINI, *G.* **34** II, 284). — Hellgelbes Pulver. F: 147° (Zers.). — Geht beim Kochen mit absol. Alkohol in Esdragol-*β*-nitrosit, d. i. Nitromethyl-anisyl-ketoxim $O_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 748) über.

4-Äthoxy-1-allyl-benzol, Chavicoläthyläther $C_{11}H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chavicol durch Erhitzen mit Äthyljodid, Kali und Alkohol (EIJKMAN, *B.* **22**, 2742). Durch Einw. von Allylbromid auf 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (VERLEY, D. R. P. 154654; *C.* **1904** II, 1354). — Flüssig. Kp_{750}: 224°; Kp_{20}: 113—114° (V.). — Gibt mit alkoh. Kali p-Propenyl-phenetol (V.).

6. ***1^1-Oxy-1-allyl-benzol, Vinyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-allylalkohol, γ-Oxy-γ-phenyl-α-propylen*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Acrolein in Äther (KLAGES, KLENK, *B.* **39**, 2553; KOHLER, *Am.* **38**, 525). — Geruchloses Öl von ätzend süßlichem Geschmack (KLA., KLE.). Kp_{760}: 215—216°; Kp_{30}: 124—125° (Ko.); Kp_{746}: 214°; Kp_{25}: 114°; Kp_{78}: 106° (KLA., KLE.). $D_4^{15,5}$: 1,027; n_D^{15}: 1,5406 (KLA., KLE.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Alkohol Allylbenzol und Propylbenzol (KLA., *B.* **39**, 2590). Addiert Brom unter Bildung eines Dibromids; ein Überschuß Brom erzeugt $1^1.1^2.1^3$-Tribrom-1-propyl-benzol (KLA., KLE.). Durch Einw. von HCl bezw. HBr in Äther entsteht 1^1-Chlor- bezw. 1^1-Brom-1-allyl-benzol (KLA., KLE.). *α*-Phenyl-allylalkohol liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter intermediärer Bildung von $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_3$ Äthyl-phenyl-keton (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1209 Anm.).

Äthyläther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Behandeln von 1^1-Brom-1-allyl-benzol mit alkoh. Kali bei 120° (KLAGES, KLENK, *B.* **39**, 2555). — Schwach fruchtartig riechendes Öl. Kp_{755}: 203—205°.

7. ***2-Oxy-1-isopropenyl-benzol, o-Isopropenyl-phenol, β-[2-Oxy-phenyl]-propylen*** $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). Aus 2.1^1-Dioxy-1-isopropyl-benzol durch Destillation bei gewöhnlichem Druck (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Farblose Flüssigkeit von thymolähnlichem Geruch (H., BA.). Kp: 204° (BÉ., T.); Kp_{15}: 83° (H., BA.). D^0: 1,0528 (BÉ., T.); D^{18}: 1,028 (H., BA.). Etwas löslich in Wasser (H., BA.). Polymerisiert sich leicht beim Stehen (H., BA.).

Methyläther $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung des o-Isopropenyl-phenols mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). Aus o-Methoxy-benzoesäure-methylester und 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (B., T., *C. r.* **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 315). — Kp: 198—199°; D^{21}: 0,983; n_D^{19}: 1,5315 (B., T., *C. r.* **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 316). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte 2-Methoxy-acetophenon (B., T., *C. r.* **141**, 596). Gibt, mit Natrium und Alkohol reduziert, o-Isopropyl-anisol (B., T., *Bl.* [4] **3**, 316; *C. r.* **141**, 597).

8. ***3-Oxy-1-isopropenyl-benzol, m-Isopropenyl-phenol, β-[3-Oxy-phenyl]-propylen*** $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Methoxy-benzoesäure-äthylester und überschüssigem Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 316). — Kp_{770}: 216—217°; D^0: 1,0041; D^{18}: 0,9901 (B., T., *Bl.* [4] **3**, 317). n_D: 1,5417 (B., T., *C. r.* **139**, 140). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte 3-Methoxy-acetophenon (B., T., *Bl.* [4] **3**, 317; *C. r.* **141**, 596). Wird von HgO und Jod zu Methyl-[3-methoxy-benzyl]-keton oxydiert (B., T., *Bl.* [4] **3**, 317; *C. r.* **141**, 597). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol m-Isopropyl-anisol (B., T., *Bl.* [4] **3**, 317; *C. r.* **141**, 597).

9. ***4-Oxy-1-isopropenyl-benzol, p-Isopropenyl-phenol, β-[4-Oxy-phenyl]-propylen*** $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol, p-Isopropenyl-anisol $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid bei Wasserbadtemperatur, neben einer dimeren Verbindung (F: 58°; s. u.) (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 561; **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 317). — Krystalle, nach Anethol und Esdragol riechend (B., T., *C. r.* **132**, 561). F: 33° (KLAGES, *B.* **37**, 3995), 32° (B., T., *C. r.* **132**, 561). Kp_{758}: 220—222° (K.). Mit Wasserdampf flüchtig (B., T., *C. r.* **132**, 561). D_0^4: 0,9909 (K.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B., T., *C. r.* **132**, 561). n_D: 1,5423 (B., T., *C. r.* **139**, 140). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Methoxy-acetophenon (B., T., *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 318). Läßt sich durch Behandlung mit Jod und HgO in Alkohol und Einw. von $AgNO_3$ oder überschüssigem HgO auf das gebildete Jodhydrin in Methyl-anisyl-keton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, durch Einw. von KOH auf die äther. Lösung des Jodhydrins und Destillation des Reaktionsproduktes unter normalem Druck in p-Methoxy-hydratropaaldehyd $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ überführen (B., T., *C. r.* **132**, 562; **141**, 596). Liefert bei der Reduktion mittels Natrium und Alkohol p-Isopropyl-anisol (B., T., *C. r.* **141**, 596; *Bl.* [4] **3**, 318).

Dimeres 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol $C_{20}H_{24}O_2 = (C_{10}H_{12}O)_2$. *B.* Aus Anissäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid bei Wasserbadtemperatur als Nebenprodukt (Hauptprodukt: p-Isopropenyl-anisol) (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 561; *Bl.* [4] **3**, 320). — Geruchlose Krystalle. F: 58°. Kp_{15}: 210—215°. — Spaltet sich beim Kochen in monomeres p-Isopropenyl-anisol. Addiert kein Brom. Entfärbt wäßrige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nicht.

4-Äthoxy-1-isopropenyl-benzol, p-Isopropenyl-phenetol $C_{11}H_{14}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Äthoxy-benzoesäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid, neben einem Dimeren vom Schmelzpunkt 74° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 321). — F: 27—28°; Kp: 234—235° (korr.); Kp_{13}: 113—114°; D^{31}: 0,969; n_D^{31}: 1,540536 (B., T., *Bl.* [4] **3**, 321). — Läßt sich durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol und Behandlung des gebildeten Jodhydrins mit $AgNO_3$ oder überschüssigem HgO in Methyl-[4-äthoxy-benzyl]-keton überführen (B., T., *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 321). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol p-Isopropyl-phenetol (B., T., *C. r.* **141**, 596; *Bl.* [4] **3**, 321).

2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-[1¹-metho-äthenyl]-benzol, α-Brom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen $C_9H_6OBr_4 = CHBr:C(CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus dem zugehörigen Acetat (s. u.) durch Verseifung mit Alkali in der Kälte (ZINCKE, *A.* **349**, 79). Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\frac{CH:CBr}{CBr:CBr}>CO$ in Eisessig durch Reduktion mit konz. Zinnchlorürlösung in der Kälte (Z.). — Farblose Nadeln. F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin; löslich in Alkalilauge. — Gibt mit Brom in der Kälte 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol, bei 100° 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol (S. 506).

Acetat $C_{11}H_8O_2Br_4 = CHBr:C(CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **349**, 80). Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z.). Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\frac{CH:CBr}{CBr:CBr}>CO$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z.). — Blättchen oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzin. — Wird in der Kälte durch Alkali leicht verseift.

2.3.5.6.1²-Pentabrom-4-oxy-1-[1¹-metho-äthenyl]-benzol, α-Brom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen $C_9H_5OBr_5 = CHBr:C(CH_3)\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$ beim Stehen in Acetonlösung oder beim Erwärmen mit $SnCl_2$ und Eisessig (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 96). Aus dem Acetat (S. 574) durch

Verseifung (Z., G.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 88—89°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzin.

Acetat $C_{11}H_7O_2Br_5 = CHBr:C(CH_3)\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 98). Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z., G.). Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}{>}C:C{<}\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}{>}CO$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z., G.). — Prismen (aus Benzin). F: 126—127°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1-[1¹-metho-äthenyl]-benzol, α.α-Dibrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen $C_9H_5OBr_5 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}{>}C:C{<}\frac{CH:CBr}{CBr:CBr}{>}CO$ in Aceton beim Stehen oder besser bei Zusatz von alkal. Zinnlösung (ZINCKE, *A.* **349**, 78). Aus dem 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-acetoxy-1-isopropyl-benzol mit alkoh. Natron in der Kälte (Z.). — Farblose Tafeln oder Prismen (aus Benzin-Benzol). F: 143—144°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

Acetat $C_{11}H_7O_2Br_5 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dibrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (Z., *A.* **349**, 79). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 104—105°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-[1¹-metho-äthenyl]-benzol, α.α-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen $C_9H_4OBr_6 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-acetoxy-1-isopropyl-benzol durch Verseifung in alkoh. Lösung (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 94). Aus der Verbindung $\frac{CH_3}{CHBr_2}{>}C:C{<}\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}{>}CO$ mit Alkali oder alkal. Zinnchlorürlösung (Z., G.). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 134° bis 135°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin. — Natriumsalz. Schwer löslich in Alkali.

Acetat $C_{11}H_6O_2Br_6 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-propylen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 96). — Prismen (aus Benzin). F: 114—115°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig.

10. ***1-Oxy-hydrinden*** $C_9H_{10}O = C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CH(OH)}{>}CH_2$. *B.* Aus salzsaurem 1-Amino-hydrinden und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung beim Erwärmen (WISLICENUS, KÖNIG, *A.* **275**, 350). — Naphthalinartig riechende Krystalle. F: 54—54,5° (W., Kö.). Siedet bei 220° unter Abspaltung von Wasser (W., Kö.). Wird der natron-alkal. Lösung durch Äther entzogen (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 3994).

11. ***2-Oxy-hydrinden*** $C_9H_{10}O = C_6H_4{<}\frac{CH_2}{CH_2}{>}CH\cdot OH$.

1-Chlor-2-oxy-hydrinden, Indenoxychlorid $C_9H_9OCl = C_6H_4{<}\frac{CHCl}{CH_2}{>}CH\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 31. — *B.* Man leitet in eine unter 0° abgekühlte Lösung von Inden in absol. Äther 2 At.-Gew. Chlor, verdunstet den Äther und kocht den Rückstand anhaltend mit der 100-fachen Menge 20%igen Alkohols (SPILKER, *B.* **26**, 1541). — Nadeln (aus Benzol). F: 128—129° (korr.) (SP.).

1-Brom-2-oxy-hydrinden, Indenoxybromid $C_9H_9OBr = C_6H_4{<}\frac{CHBr}{CH_2}{>}CH\cdot OH$. Zur Konst. vgl. HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 28, 31. — *B.* Beim Kochen von 1.2-Dibrom-hydrinden mit 50 Tln. 10%igem Alkohol (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 3280). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (K., SP., *B.* **23**, 3280). — Liefert mit NH_3 die Verbindungen $H_2C{<}\frac{C_6H_4}{CH(OH)}{>}CH\cdot NH_2$ und $H_2C{<}\frac{C_6H_4}{CH(OH)}{>}CH\cdot NH\cdot CH{<}\frac{C_6H_4}{CH(OH)}{>}CH_2$ (Syst. No. 1856) (SP., *B.* **26**, 1542).

12. ***4-Oxy-hydrinden*** $C_9H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der Hydrinden-sulfonsäure-(4) durch Kalischmelze (MOSCHNER, *B.* **34**, 1258). — Phenolartig riechendes Öl. Kp: 244—246°. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter schwacher Gelbfärbung; bei schwachem Erwärmen färbt sich die Lösung rötlichgelb, bei stärkerem Erhitzen unter SO_2-Entwicklung cochenillerot.

$C_9H_{10}O$ = [Benzolring mit OH] $\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}{>}CH_2$

4-Methoxy-hydrinden $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-hydrinden beim Erhitzen mit methylschwefelsaurem Kalium und Natronlauge (MOSCHNER, *B.* **34**, 1259). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 225—227°.

13. ***5-Oxy-hydrinden*** $C_9H_{10}O = HO-C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Verschmelzen des Natriumsalzes der Hydrinden-sulfonsäure-(5) mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge Ätzkali (MOSCHNER, *B.* **33**, 739); man erhält die Temperatur der Alkalischmelze $^3/_4$ Stdn. bei 290° bis 300° (DÜNKELSBÜHLER, *B.* **33**, 2895). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55°; Kp_{760}: 255° (korr.) (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser und Petroläther (M.). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung schwach bläulich; die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rosa, dann carminrot und schließlich unter Entwicklung von SO_2 indigoblau (M.).

5-Methoxy-hydrinden $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot O\cdot C_9H_9$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5-Oxy-hydrinden mit NaOH und methylschwefelsaurem Kalium in konz. wäßr. Lösung (MOSCHNER, *B.* **33**, 740). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp: 233—234° (korr.). — Wird beim Kochen mit 5%iger Salpetersäure zu 4-Methoxy-phthalsäure oxydiert.

5-Äthoxy-hydrinden $C_{11}H_{14}O = C_2H_5\cdot O\cdot C_9H_9$. Flüssig. Kp: 246° (korr.) (MOSCHNER, *B.* **33**, 740).

x-Nitro-5-oxy-hydrinden $C_9H_9O_3N = HO\cdot C_9H_8\cdot NO_2$. *B.* Man trägt 2 g 5-Oxy-hydrinden in ein Gemisch von 3,6 g Salpetersäure (D: 1,38) und 8 g Wasser ein; das ausgeschiedene Öl destilliert man mit Wasserdampf (DÜNKELSBÜHLER, *B.* **33**, 2896). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 40°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-1-butenyl-benzol, o-Butenyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Produkt der Addition von HI an α-Äthyl-β-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure durch Behandlung mit Sodalösung (PERKIN, *Soc.* **33**, 214). — Kp: 232—234°. D^{31}: 0,9740.

Äthyläther $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man führt 1^1-Oxy-2-äthoxy-1-butyl-benzol mit HCl bei 0° in das entsprechende Chlorid über und kocht dieses mit Pyridin (KLAGES, *B.* **35**, 2267). Aus o-Äthoxy-benzaldehyd und Propylmagnesiumjodid in Äther (K., *B.* **37**, 4000). — Nelkenartig riechendes Öl. Kp_{19}: 126—127°. D_4^{15}: 0,97136. n_D^{15}: 1,538. — Wird von Natrium und Alkohol zu o-Butyl-phenetol reduziert. Aus der rotbraunen Lösung in konz. Schwefelsäure fällt Eis amorphe, in viel Wasser lösliche Flocken einer Sulfonsäure.

2. ***3-Oxy-1-butenyl-benzol, m-Butenyl-phenol, α-[3-Oxy-phenyl]-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man führt 1^1-Oxy-3-methoxy-1-butyl-benzol mit HCl in das entsprechende Chlorid über und erhitzt dieses mit Pyridin auf 125° (KLAGES, *B.* **37**, 3999). — Flüssig. Kp_{16}: 128—129°. D_4^{25}: 0,987. n_D^{25}: 1,5458. — Wird von Natrium und Alkohol zu m-Butyl-anisol reduziert.

3. ***4-Oxy-1-butenyl-benzol, p-Butenyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (MOUREU, CHAUVET, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 141). Aus dem Produkt der Addition von HBr an α-Äthyl-β-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure durch Behandlung mit Sodalösung (PERKIN, *Soc.* **32**, 671). Aus Anisaldehyd und Propylmagnesiumjodid in siedender äther. Lösung (KLAGES, *B.* **37**, 3998). — Krystalle. Riecht anisartig (M., CH.). F: 17° (P.). Kp: 244—247° (M., CH.); Kp: 242—245° (P.); Kp_{26}: 135—136° (K.). D_4^{15}: 0,98648 (K.); D^{30}: 0,9733 (P.). n_D^{15}: 1,5545 (K.). — Wird von Natrium und Alkohol zu p-Butyl-anisol reduziert (K.).

4. ***1^1 oder 1^2-Oxy-1-[buten-(1^1)-yl]-benzol, α oder β-Oxy-α-phenyl-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Propyl-phenyl-keton $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 640) oder mit Äthyl-benzyl-keton $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 640).

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Erhitzen des Produktes der Addition von HBr an Äthyl-phenyl-

acetylen $C_6H_5\cdot C:C\cdot C_2H_5$ mit Silberacetat und Eisessig auf 150—160° (MORGAN, *Soc.* **29**, 163; *J.* **1876**, 398). — Flüssig. Kp: 223—230°. — Die beim Verseifen mit K_2CO_3 entstehende Verbindung $C_{10}H_{12}O$ zeigt Kp: 224—226° und D^{19}: 0,985.

5. ***1³-Oxy-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, Methyl-styryl-carbinol, γ-Oxy-α-phenyl-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Zimtaldehyd mit Methylmagnesiumjodid in Äther um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis (KLAGES, *B.* **35**, 2649; SAND, SINGER, *B.* **35**, 3186). — *Darst.* Man setzt Zimtaldehyd mit Methylmagnesiumbromid in Äther um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit eiskalter Ammoniumchloridlösung (K., *B.* **39**, 2591). — Dickes Öl. Kp_{21}: 144° (K., *B.* **35**, 2650); Kp_{12}: 131° (K., *B.* **39**, 2591); Kp_8: 132,5° (korr.) (SA., SI.). D_4^{22}: 1,0134 (K., *B.* **35**, 2650). — Bei der Destillation im Vakuum wurde häufig Zersetzung unter Bildung von α-Phenyl-α.γ-butadien beobachtet (STRAUS, *B.* **42**, 2882). Methyl-styryl-carbinol liefert beim Behandeln mit Natrium in Alkohol α-Phenyl-β-butylen und Butylbenzol (K., *B.* **39**, 2591).

1⁴.1⁴.1⁴-Trichlor-1³-oxy-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, Trichlormethyl-styryl-carbinol, δ.δ.δ-Trichlor-γ-oxy-α-phenyl-α-butylen $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* 90 g Chloroform und 100 g trockner Äther werden unter sorgfältiger Kühlung mit 22 g geglühtem und gepulvertem Kali und 25 g CaO zusammengebracht; hierauf werden 50 g Zimtaldehyd zugefügt. Man schüttelt 1 Stde., sättigt mit CO_2 und destilliert das Filtrat im Vakuum (DRBOGLAW, Ж. **32**, 218; *C.* **1900** II, 328). — Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wird durch Erhitzen mit Wasser in β-Benzoyl-propionsäure übergeführt. Alkoholisches Natriumäthylat erzeugt γ-Phenyl-allen-α-carbonsäure (Syst. No. 950).

Acetat $C_{12}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Trichlormethyl-styryl-carbinol (D., Ж. **32**, 221; *C.* **1900**, II 328). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 160—165°.

1²-Brom-1³-oxy-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-zimtaldehyd und Methylmagnesiumbromid (KLAGES, *B.* **39**, 2594) oder Methylmagnesiumjodid (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3185). — Dickes Öl. Kp_{11}: 142°. D_4^{14}: 1,4059; n_D^{14}: 1,6002 (K.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali γ-Oxy-α-phenyl-α-butin (K.).

6. ***1⁴-Oxy-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, Cinnamyl-carbinol, β-Styryl-äthylalkohol, δ-Oxy-α-phenyl-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

1⁴-Phenylsulfon-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, δ-Phenylsulfon-α-phenyl-α-butylen $C_{16}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Produktes der Addition von Thiophenol an α-Phenyl-α.γ-butadien mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **38**, 655). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Äther und heißem Alkohol.

7. ***1¹-Oxy-1-allylomethyl-benzol, Allyl-phenyl-carbinol, δ-Oxy-δ-phenyl-α-butylen*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Digerieren von 40 g Benzaldehyd mit 72 g Allyljodid, 30 g Zinkspänen und 140 g absol. Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (FOURNIER, *Bl.* [3] **9**, 600). — Flüssig. Kp: 228—229°. D^{18}: 1,004. n_D: 1,534. — Zersetzt sich bei wiederholtem Destillieren.

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Kochen von Allylphenyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid (FOURNIER, *Bl.* [3] **9**, 601). — Flüssig. Kp: 239° bis 240°. D^{13}: 1,015.

8. ***4-Oxy-1-[1¹-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, β-[4-Oxy-phenyl]-β-butylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-acetophenon und Äthylmagnesiumjodid in siedendem Äther (KLAGES, *B.* **37**, 3997). — Flüssig. Kp_{760}: 233—236°; Kp_{18}: 122—123°. D_4^{20}: 0,9827. n_D: 1,5466. — Wird von Natrium und Alkohol zu p-sek.-Butyl-anisol reduziert.

9. ***2-Oxy-1-[1²-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, β-Methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 30 Tln. Salicylaldehyd mit 45 Tln. Isobuttersäureanhydrid und 22 Tln. Natriumisobutyrat auf 150° (PERKIN, *Soc.* **35**, 143). — Kp: 223—225°.

10. ***4-Oxy-1-[1²-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, β-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von p-Oxybenzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* **35**, 145). — Öl, das im Kältegemisch krystallinisch erstarrt. Kp: 230—235°.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* **35**, 145). — Krystalle. F: 8,5—9° (P.), 8—9° (KLAGES, *B.* **37**, 4000). Kp: 236—237° (P.); Kp_{17}: 123°; Kp_{12}: 118° (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure und Essigsäure (P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (K.).

Äthyläther $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natrium und Alkohol auf Isopropyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton (KLAGES, *B.* **37**, 4001). — Kp_{15}: 128°. D_4^{17}: 0,9740. n_D^{17}: 1,5472.

11. ***5-Oxy-1-methyl-2-propenyl-benzol, 3-Methyl-4-propenyl-phenol, α-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man führt 2^1-Oxy-5-methoxy-1-methyl-2-propyl-benzol in das entsprechende Chlorid über und erhitzt dieses mit Pyridin (KLAGES, *B.* **37**, 3994). — Kümmelartig riechendes Öl. Kp_{13}: 119—121°. D_4^{15}: 0,9849. n_D^{15}: 1,5555. — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure oxydiert.

Nitrosochlorid des Methyläthers $C_{22}H_{28}O_4N_2Cl_2 = \{CH_3 \cdot CHCl \cdot CH[C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3)]\cdot\}_2N_2O_2$. *B.* Aus dem 5-Methoxy-1-methyl-2-propenyl-benzol mit Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure (KLAGES, *B.* **37**, 3990, 3994). — Nädelchen. F: 108°. Schwer löslich in Äther.

12. ***4-Oxy-1-methyl-3-propenyl-benzol, 4-Methyl-2-propenyl-phenol, α-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man führt 3^1-Oxy-4-methoxy-1-methyl-3-propyl-benzol in das entsprechende Chlorid über und erhitzt dieses mit Pyridin bei 120° (KLAGES, *B.* **37**, 3995). — Öl von schwachem Kümmelgeruch. Kp_{17}: 122—124°. — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu 4-Methoxy-isophthalsäure oxydiert.

13. ***6-Oxy-1-methyl-3-propenyl-benzol, 2-Methyl-4-propenyl-phenol, α-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids, das man beim Einleiten von HCl in eine gekühlte äther. Lösung von 3^1-Oxy-6-methoxy-1-methyl-3-propyl-benzol erhält, mit Pyridin auf 110° (KLAGES, *B.* **37**, 3992). — Birnenartig riechendes Öl. Kp_{14}: 121—123°. D_4^{16}: 0,9844. n_D^{17}: 1,5570. — Wird von $KMnO_4$ zu 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure oxydiert. Wird von Natrium und Alkohol zu 2-Methyl-4-propyl-anisol reduziert.

Nitrosochlorid des Methyläthers $C_{22}H_{28}O_4N_2Cl_2 = \{CH_3 \cdot CHCl \cdot CH[C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3)]\cdot\}_2N_2O_2$. *B.* Aus 6-Methoxy-1-methyl-3-propenyl-benzol mit Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure (KLAGES, *B.* **37**, 3990, 3992). — Kryställchen. F: 117°.

14. ***2-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol, 2-Methyl-6-isopropenyl-phenol, β-[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester bei Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 730). — Flüssigkeit von thymianartigem Geruch. Kp: 220—225°. D^{20}: 1,040. n_D^{20}: 1,543. — Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Farbreaktion.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 730). — Kp: 217—218°. D^0: 0,9901; D^{15}: 0,9830. n_D^{15}: 1,595. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol reduziert.

15. ***4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol, 4-Methyl-2-isopropenyl-phenol, β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus β-Methyl-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-acrylsäure durch Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 372). Aus dem dimolekularen 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol (s. u.) durch mehrmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck (FR., FI., *A.* **362**, 46). — Kp: 217°. — Geht beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Salzsäure in das dimolekulare 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol über. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Dimeres 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol $C_{20}H_{24}O_2 = (C_{10}H_{12}O)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von 4.6-Dimethyl-cumarin (s. nebenstehende Formel) mit Natronlauge und Zinkstaub, Ansäuern mit Salzsäure und Kochen, neben anderen Produkten (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 46).

$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} —C(CH_3):CH \\ —O———CO \end{cases}$

Aus 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol beim Kochen mit Salzsäure (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 372). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

16. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol, 5-Methyl-2-isopropenyl-phenol, β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propylen*** $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol beim Erhitzen (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 42; HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909 I**, 1521). Aus β-Methyl-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure durch Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt (FR., FI., *B.* **41**, 371). — Flüssigkeit von thymolähnlichem Geruch (H., B.). Kp_{760}: 221—222° (H., B.); Kp: 217° (FR., FI.). D^{20}: 1,0065 (H., B.). In Wasser sehr wenig löslich (H., B.). — Geht beim Stehen, schneller beim Erwärmen für sich oder beim Kochen mit Salzsäure in die dimere Verbindung über (FR., F., *B.* **41**, 371). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung Thymol (FR., FI.). Liefert beim Bromieren in Eisessig Hexabromthymol (S. 541) (FR., FI., *B.* **41**, 368). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (FR., FI., *B.* **41**, 372).

Dimeres 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol $C_{20}H_{24}O_2 = (C_{10}H_{12}O)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol beim Kochen mit Salzsäure (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 371). Aus 4.7-Dimethyl-cumarin durch längeres Kochen (40 Stdn.) mit Natronlauge und Zinkstaub, Ansäuern mit Salzsäure und Kochen (FR., FI., *A.* **362**, 42). Aus β-Methyl-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure durch Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt neben 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol (FR., FI., *B.* **41**, 371). — Krystalle mit 1 Mol. Krystalläther (aus Äther). Verliert beim Liegen an der Luft den Äther unter Bildung eines weißen Pulvers. Schmilzt ätherfrei bei 72—74° zu einer beim Erkalten zähe werdenden Flüssigkeit, die auch auf Zusatz der festen Form nicht wieder erstarrt. Beide Formen der polymeren Verbindung geben mit Äther sofort die ätherhaltigen Krystalle. Unter 15 mm Druck destilliert das Dimere bei 232° als helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Erkalten sofort wieder zähe wird. Bei der Destillation des Dimeren unter gewöhnlichem Druck tritt Depolymerisation ein. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

3-Methoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol $C_{11}H_{14}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-carbinol mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, weniger gut durch Destillation dieses Alkohols unter gewöhnlichem Druck, neben einem Polymeren (F: 56°; Kp_{13}: 215—223°) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 732). — Kp: 216—219°. D^0: 0,9835. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol den Methyläther des Thymols.

3-[Methoxymethoxy]-1-methyl-4-isopropenyl-benzol $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2-[Methoxymethoxy]-4-methyl-benzoesäure-methylester $CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). — Kp_{760}: 224—226°.

2.5.6.4².4²-Pentabrom-3-oxy-1-methyl-4-[4¹-metho-äthenyl]-benzol[1]**, Pentabromdehydrothymol** $C_{10}H_7OBr_5 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Hexabromthymol (S. 541) mit verd. Dicarbonatlösung (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 47). — F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natrium und Alkohol in Thymol überführen. Geht in alkoh. Lösung in Tetrabromdimethylcumaron über.

Acetat $C_{12}H_9O_2Br_5 = CBr_2:C(CH_3)\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentabromdehydrothymol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 48). Aus Hexabromthymol (S. 541) durch 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., S.). — Prismatische Täfelchen (aus hochsiedendem Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Methylalkohol, Ligroin und Eisessig. — Liefert mit Silbernitrat in alkoh. Lösung die Verbindung $O_2N\cdot O\cdot C_{10}H_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 749).

17. ***5-Oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1), ar.Tetrahydro-α-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3\cdot OH$. *B.* Man diazotiert ar.Tetrahydro-α-naphthylamin in verd. Schwefelsäure bei einer 2—3° nicht übersteigenden Temperatur mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, verkocht die Diazoniumsalz-lösung und treibt das ar.Tetrahydro-α-naphthol mit Wasserdampf über (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21**, 1893). Durch Reduktion von α-Naphthol in siedendem Amylalkohol mittels Natriums (BA., BORDT, *B.* **23**, 215). — *Darst.* Man läßt die siedende Lösung von 50 g α-Naphthol in

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Verbindung von FRIES (*A.* **372**, 207) als 2.6.4¹¹.4².4²-Pentabrom-3-oxy-1-methyl-4-[4¹-metho-äthenyl]-benzol $CBr_2:C(CH_2Br)\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$ erkannt worden.

1050 g wasserfreiem Amylalkohol zu 90 g Natrium fließen, gießt, wenn das Metall gelöst ist, die heiße Flüssigkeit unter Umrühren in ca. 200 ccm kaltes Wasser, hebt die amylalkoholische Schicht ab, befreit sie durch Erhitzen auf 130° vom Wasser, gibt ca. 150 ccm frischen Amylalkohol hinzu und läßt die siedende Flüssigkeit nochmals zu 90 g Natrium fließen. Man gießt dann wieder heiß in 200 ccm kaltes Wasser und hebt die amylalkoholische Schicht ab. Darauf destilliert man aus der amylalkoholischen Lösung den Amylalkohol möglichst vollständig ab, befreit den Rückstand von den Resten des Amylalkohols durch Behandeln mit Wasserdampf, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert schließlich das ar.Tetrahydro-α-naphthol mit Wasserdampf (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 897). — Tafeln von starkem Phenolgeruch (BA., A.). Monoklin (JÜRGENSEN, *B.* **21**, 1893; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 361). F: 68,5—69°; Kp_{705}: 264,5—265°; äußerst leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in heißem Wasser (BA., A.). — Verbindet sich mit Benzoldiazoniumchlorid zu 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) und 2.4-Bis-benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (BA., Bo.; J., T.). Färbt sich mit $NaNO_2$ + konz. Schwefelsäure braun (BA., Bo.).

Äthyläther $C_{12}H_{16}O = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ar.Tetrahydro-α-naphthol durch Kochen der alkoh. Lösung mit KOH und Äthyljodid (BAMBERGER, BORDT, *B.* **23**, 217). Aus Äthyl-α-naphthyl-äther durch Behandlung mit Natrium in siedendem Amylalkohol (BA., Bo.). — Zähes Öl. Kp_{705}: 259°.

18. ***6-Oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2), ar.Tetrahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben ac.Tetrahydro-β-naphthol bei Behandlung von β-Naphthol in siedendem Amylalkohol mit Natrium; zur Trennung schüttelt man das Gemisch der Isomeren mit Natronlauge, wobei die Hauptmenge des ac.Tetrahydro-β-naphthols ungelöst bleibt, treibt aus der alkal. Lösung durch Wasserdampf den Rest der ac.Verbindung über, säuert die rückständige Lösung an und destilliert dann das ar.Tetrahydro-β-naphthol mit Wasserdampf über (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 885). Aus ar.Tetrahydro-β-naphthylamin durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (B., K., *B.* **23**, 884). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°; Kp_{707}: 275° (korr.) (B., K., *B.* **23**, 886). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin, schwer in kaltem Wasser (B., K., *B.* **23**, 886). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung blaugrün; $NaNO_2$ und konz. Schwefelsäure geben Rosafärbung, die beim Erwärmen in Rotviolett umschlägt (B., K., *B.* **23**, 886).

19. ***2-Oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2), ac.Tetrahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$.

a) ***Inaktives ac.Tetrahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* und *Darst.* Man trägt in eine siedende Lösung von 10 g käuflichem β-Naphthol in 200 g Amylalkohol 20 g Natrium in Portionen von 4—5 g ein. Ist alles Natrium gelöst, so gießt man die heiße Lösung in Wasser, hebt die Amylalkoholschicht ab, wäscht sie mit Natronlauge, dann mit Wasser und zuletzt mit verd. Salzsäure. Man destilliert den Isoamylalkohol ab und setzt, sobald die Temperatur auf 150—160° gestiegen ist, die Destillation im Vakuum fort. Die bei 40 mm zwischen 150° und 205° übergehende Fraktion übergießt man mit 15%iger Natronlauge und leitet Wasserdampf hindurch, wobei unreines ac.Tetrahydro-β-naphthol überdestilliert, das man mit Äther aufnimmt. Zur Trennung von ar.Tetrahydro-β-naphthol übergießt man das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rohprodukt mit etwas Wasser und fügt eine Lösung von diazobenzol-p-sulfonsaurem Natrium hinzu, solange dadurch noch eine Färbung hervorgerufen wird. Äther nimmt nun nur noch ac.Tetrahydro-β-naphthol auf (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 197, 205). — Zähes Öl. Kp_{716}: 264°; Kp_{33}: 176,5—178° (B., L.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; unlöslich in Alkalien (B., L.). — ac.Tetrahydro-β-naphthol läßt sich mit Hilfe von [l-Menthyl]-carbonimid in optisch aktive Komponenten spalten (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 1254). Gibt bei der Oxydation Hydrozimtsäure-o-carbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (B., L.). Gibt beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd Naphthalindihydrid-(1.4) (B., L.).

[ac.-Tetrahydro-β-naphthyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ac.Tetrahydro-β-naphthol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 209). — Äußerst zähes Öl. Kp_{34}: 169°. — Zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck teilweise in Naphthalin-dihydrid-(1.4) und Essigsäure.

Mono-[ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-carbonat $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man in eine äther. Lösung von ac.Tetrahydro-β-naphthol Natrium einträgt und in die Suspension des Tetrahydronaphthol-Natriums unter guter Kühlung CO_2 leitet (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 207). — $NaC_{11}H_{11}O_3$. Gelatinöse. Unbeständig.

[ac.-Tetrahydro-β-naphthyl]-xanthogensäure $C_{11}H_{12}OS_2 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man zu einer äther. Suspension des ac-Tetrahydro-β-naphthol-Natriums Schwefelkohlenstoff unter Kühlung fügt (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 211). — $CuC_{11}H_{11}OS_2$. Hellgelbe Krystallkrusten (aus CS_2).

3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2), (Tetrahydronaphthylenchlorhydrin) $C_{10}H_{11}OCl = C_{10}H_{10}Cl\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von HCl in cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 560a) bei 150° bis 160° (BAMBERGER, LODTER, *B.* **26**, 1835; *A.* **288**, 100). Aus Tetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2367) mit Salzsäure (B., L.). — *Darst.* Man schüttelt 400 g Chlorkalk mit 2 Liter 40° warmem Wasser wiederholt durch, versetzt nach 1-tägigem Stehen mit 300 g K_2CO_3, läßt mehrere Stunden stehen, gibt zum Filtrat 320 g Borsäure, filtriert nach einiger Zeit und fügt zum Filtrat 25 g Naphthalin-dihydrid-(1.4) (B., L., *A.* **288**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117.5°; sublimiert schon bei 100° und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und kochendem Alkohol, viel schwerer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther und kaltem Wasser (B., L., *A.* **288**, 82). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 100—110° in Tetrahydronaphthylenoxyd, cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und 2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) (S. 588—589), bei 150° in Naphthalin, etwas cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und wenig 2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2), während bei 200° ausschließlich Naphthalin entsteht (B., L., *A.* **288**, 86). Liefert beim Erhitzen mit der 3-fachen Menge Zinkcarbonat β-Naphthol und Naphthalin (B., L., *A.* **288**, 88). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120—125° die Base $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot OH \quad HO\cdot CH\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH—NH—CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 1856) (B., L., *A.* **288**, 129). Reagiert mit Dimethylaminlösung bei 130—140° unter Bildung von 2-Oxy-3-dimethylamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 1856) (B., L., *A.* **288**, 117). Liefert, mit Trimethylaminlösung auf 120° erhitzt die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_3Cl\end{smallmatrix}$ (B., L., *A.* **288**, 124). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf 225° 2-Oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 644) (B., VOSS, *B.* **27**, 1547; B., L., *A.* **288**, 114).

Acetat $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_{10}H_{10}Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) durch Kochen mit Acetylchlorid (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 82). — Prismen (aus Ligroin). F: 47°. In organischen Solvenzien sehr leicht löslich, in Äther und Chloroform zerfließlich. — Gibt mit kalter alkoh. Kalilauge KCl, Kaliumacetat und Tetrahydronaphthylenoxyd.

3-Brom-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2), (Tetrahydronaphthylenbromhydrin) $C_{10}H_{11}OBr = C_{10}H_{10}Br\cdot OH$. *B.* Aus Tetrahydronaphthylenoxyd in Ligroin durch konz. Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* **26**, 1836; *A.* **288**, 94). Aus Tetrahydronaphthalin und Brom in Eisessiglösung, neben einem x-Brom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (LEROUX, *C. r.* **139**, 673; *A. ch.* [8] **21**, 482). — Prismen (aus Aceton). F: 112° (korr.) (LE.), 106—106,5° (B., Lo.). — Mit siedender Kalilauge entsteht cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (LE.).

3-Jod-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Jod-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2), (Tetrahydronaphthylenjodhydrin) $C_{10}H_{11}OI = C_{10}H_{10}I\cdot OH$. *B.* Aus Naphthalin-dihydrid-(1.4) in Äther mit Jod und gelbem HgO in Gegenwart von Wasser (LEROUX *A. ch.* [8] **21**, 510). — Prismen (aus Alkohol). F: 120° (MAQUENNEscher Block). Zersetzt sich sehr rasch, selbst bei Lichtabschluß. — Wird durch siedende wäßr. Kalilauge in cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) übergeführt.

2-Phenylsulfon-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Phenyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-sulfon $C_{16}H_{16}O_2S = C_{10}H_{11}\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Produktes der Addition von Thiophenol an Naphthalin-dihydrid-(1.4) mittels $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **38**, 654). — Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Ziemlich leicht löslich in CCl_4, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser.

b) ***Rechtsdrehendes ac.Tetrahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Man erhitzt inakt. ac.Tetrahydro-β-naphthol mit [l-Menthyl]-carbonimid im geschlossenen Rohr auf 100°, krystallisiert das Reaktionsprodukt wiederholt aus verd. Alkohol um

und verseift den erhaltenen N-[l-Menthyl]-carbamidsäure-[d-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ester $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{11}$ (Syst. No. 1594) durch Kochen mit $^3/_4$ n-Natronlauge (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 1256). — Hellgelbes Öl. Kp_{25}: 155—160°. $[\alpha]_D$: +28,20° (in Chloroform; 25 ccm Lösung enthalten 1,9238 g Substanz), +27,65° (in Benzol; 25 ccm Lösung enthalten 1,8804 g Substanz).

20. Derivat eines ***Oxy-naphthalin-tetrahydrids unbekannter Konstitution*** $C_{10}H_{12}O = C_{10}H_{11}\cdot OH$.

Verbindung $C_{12}H_9O_2Cl_5 = C_{10}H_6Cl_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?) s. bei 1-Chlor-naphthalin, Bd. V, S. 541.

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***1^3-Oxy-1-[penten-(1^1)-yl]-benzol, Äthyl-styryl-carbinol, γ-Oxy-α-phenyl-α-amylen*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Zimtaldehyd und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumchloridlösung (KLAGES, *B.* **39**, 2591). — Zähflüssiges Öl. $Kp_{11,5}$: 138° (K., *B.* **39**, 2591). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Phenyl-β-amylen (K., *B.* **39**, 2592). Läßt sich durch Behandeln mit HCl und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Pyridin in α-Phenyl-α.γ-pentadien überführen (K., *B.* **40**, 1770).

1^2-Brom-1^3-oxy-1-[penten-(1^1)-yl]-benzol $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CH{:}CBr\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf α-Brom-zimtaldehyd (KLAGES, *B.* **39**, 2595). — Kp_{11}: 146—147°. D_4^{17}: 1,3533. n_D^{17}: 1,5840. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali 1^3-Oxy-1-[pentin-(1^1)-yl]-benzol.

2. ***1^1-Oxy-1-[penten-(1^2)-yl]-benzol, α-Oxy-α-phenyl-β-amylen*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_3$.

$1^2.1^3$-Dijod-1^1-oxy-1-[penten-(1^2)-yl]-benzol, β.γ-Dijod-α-oxy-α-phenyl-β-amylen $C_{11}H_{12}OI_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CI{:}CI\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1^1-Oxy-1-[pentin-(1^2)-yl]-benzol durch Addition von Jod (DUPONT, *C. r.* **148**, 1524). — Krystalle. F: 196°.

3. ***1^1-Oxy-1-[1^1-metho-buten-(1^3)-yl]-benzol, Methyl-allyl-phenyl-carbinol, δ-Oxy-δ-phenyl-α-amylen*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH$. *B.* Man läßt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Acetophenon und Allyljodid auf Zinkspäne, die mit absol. Äther übergossen sind, tropfen, gibt nach einigen Tagen zur Reaktionsmasse Wasser und destilliert im Dampfstrom (ARBUSOW, Ж. **33**, 39; *C.* **1901** I, 998). Durch Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von Allylhalogenid und Acetophenon in Äther (JAWORSKI, Ж. **40**, 785, 1746; *C.* **1908** II, 1412; **1909** I, 856; *B.* **42**, 437). — Flüssig. $Kp_{747,5}$: 217° bis 223° (teilweise Zers.) (A.); Kp: 218—220° (teilweise Zers.); Kp_{24}: 104—104,6° (J.). D_0^{20}: 0,99934; D_{20}^{20}: 1,00040 (A.).

4. ***4-Oxy-1-[1^3-metho-buten-(1^1)-yl]-benzol, γ-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Anisaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid und Natriumisovalerat (MOUREU, CHAUVET, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 143). — Öl von anisartigem Geruch. Kp: 248° bis 251°. D_4^0: 0,977.

5. ***1^3-Oxy-1-[1^3-metho-buten-(1^1)-yl]-benzol, Dimethyl-styryl-carbinol, γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Zimtsäuremethylester und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 28). Durch Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Benzalaceton und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumchloridlösung (KLAGES, *B.* **39**, 2592). — Krystalle. F: 38,5°; Kp_{11}: 123—124° (KL.). — Öl. — Wird durch $KMnO_4$ in der Kälte zu Benzoesäure und α-Oxy-isobuttersäure oxydiert (Ko., H.). Gibt mit Natrium in Alkohol β-Methyl-δ-phenyl-β-butylen (KL.).

Bis-[dimethyl-styryl-carbin]-äther $C_{22}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Zimtsäuremethylester und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 29). — Öl. Kp_{11}: 128°.

6. ***2-Oxy-1-[äthopropen-(1^1)-yl]-benzol, γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH{:}C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Diäthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol durch mehrmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). Durch 4-stdg. Erhitzen von 9 g Diäthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol mit 5 g entwässerter Oxalsäure auf 105—110° (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 353). Durch 1-stdg. Erwärmen des Diäthyl-

[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinols $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (H., B.). — Farblose Flüssigkeit von terpenartigem Geruch (H., B.). Erstarrt nicht in verflüssigtem Methylchlorid (M.). Kp_{753}: 215—216° (teilweise Zers.); Kp_{27}: 119—120°; Kp_{19}: 112—113° (M.); Kp_{20}: 115—117° (H., B.). D_0^0: 1,012; D_{15}^{15}: 0,991 (M.); D^{18}: 0,992 (H., B.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M.; H., B.), unlöslich in Wasser (H., B.). n_D^{17}: 1,53234 (M.). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (M.).

Methyläther $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 8,1 g γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen mit einer Lösung von 2 g Natrium in 15 g absol. Alkohol und 12 g Methyljodid auf dem Wasserbade (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 354). — Kp_{35}: 134—136°; Kp_{19}: 113—115°. D_0^0: 0,993; D_{15}^{15}: 0,977. n_D^{17}: 1,52013. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Bromadditionsprodukt, das beim Kochen mit Barytwasser in β.γ-Dioxy-γ-[2-methoxy-phenyl]-pentan übergeht.

Äthyläther $C_{13}H_{18}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 121—122,5°; D_0^0: 0,96; D_{15}^{15}: 0,945; n_D^{17}: 1,51030 (M., *Bl.* [3] **29**, 354).

Benzyläther $C_{18}H_{20}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Flüssig. Kp_{19}: 192° bis 193°; D_0^0: 1,033; D_{15}^{15}: 1,011; n_D^{17}: 1,55804 (M., *Bl.* [3] **29**, 354).

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8,1 g γ-[2-Oxy-phenyl-]-β-amylen und 4 g Acetylchlorid in Pyridinlösung (M., *Bl.* [3] **29**, 353). — Kp_{23}: 132—134°; Kp_{18}: 124—126°. D_0^0: 1,014; D_{15}^{15}: 1,011. n_D^{17}: 1,50919.

n-Capronat $C_{17}H_{24}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen mit n-Capronylchlorid und Pyridin (M., *Bl.* [3] **29**, 354). — Kp_{26}: 175° bis 177°. D_0^0: 0,980; D_{15}^{15}: 0,971. n_D^{17}: 1,49668.

7. ***4-Oxy-1-[äthopropen-(1¹)-yl]-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-β-amylen*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäureäthylester und Äthylmagnesiumjodid in siedendem Äther (KLAGES, *B.* **37**, 3998). — Öl. Kp_{17}: 129° bis 130°. D_4^{21}: 0,9684. n_D^{21}: 1,5395.

8. ***1-Phenyl-cyclopentanol-(3)*** $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot OH$. *B.* Aus 1-Phenylcyclopenten-(1)-on-(3) durch Behandeln mit Natrium in feuchtem Äther (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 203). — Flüssigkeit von eigenartig angenehmem Geruch. Erstarrt in der Kältemischung gelatinös, ohne zu krystallisieren. Kp_{10}: 155—156°.

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopentanol-(3) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 120° (B., M., *B.* **41**, 203). — Dickflüssiges Öl von angenehmem, an Styrol erinnerndem Geruch. Kp_{12}: 154°.

9. ***Cyclobutyl-phenyl-carbinol*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Cyclobutyl-phenyl-keton mit Natrium und feuchtem Äther, neben einer dimeren Verbindung $C_{22}H_{28}O_2$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 64). — Dickflüssig. Kp_{750}: 257—259°.

Dimere Verbindung $C_{22}H_{28}O_2$ s. bei Cyclobutyl-phenyl-keton, Syst. No. 644.

10. ***2-[α-Oxy-äthyl]-hydrinden, Methyl-[hydrindyl-(2)]-carbinol*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-hydrindyl-keton $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* **65**, 242). — Nadeln. F: 45°. Kp_{80}: 185—190°.

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-hydrindyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid (P., R., *Soc.* **65**, 243). — Flüssig. Kp_{70}: 188—190°.

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***2-Oxy-1-[1³-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol, γ-Methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Äthyläther $C_{14}H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von o-Äthoxy-benzaldehyd auf akt. Amylmagnesiumjodid [erhalten aus rechtsdrehendem 1-Jod-2-methyl-butan (Bd. I, S. 138) mit Magnesium in Äther], Behandeln des öligen Carbinols mit HCl und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit Pyridin auf 125° (KLAGES, SAUTTER, *B.* **38**, 2314). — Stark lichtbrechendes Öl. $Kp_{9,2}$: 135,5—137°. D_4^{15}: 0,9406. n_D^{15}: 1,5297. $[\alpha]_D^{15}$: +40,97°. — Verharzt mit konz. Schwefelsäure. Reagiert mit Brom unter Addition und gleichzeitiger HBr-Entwicklung.

2. ***1³-Oxy-1-[1³-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol, Methyl-äthyl-styryl-carbinol, γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-amylen*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzalaceton auf Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Eis und Ammoniumchloridlösung (KLAGES, *B.* **38**, 2593; vgl. jedoch KOHLER, *Am.* **38**, 529). — Zähflüssiges Öl. Kp_{11}: 124—125°; D_4^{17}: 0,9645; n_D^{17}: 1,5137 (Kl.). — Wird durch Natrium in Alkohol nicht reduziert (Kl.).

3. ***1¹-Oxy-1-[1¹-ätho-buten-(1³)-yl]-benzol, Äthyl-allyl-phenyl-carbinol, δ-Oxy-δ-phenyl-α-hexylen*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-keton, Allyljodid und Zink in Äther (BOGORODSKI, LJUBARSKI, Ж. **30**, 147; *J. pr.* [2] **57**, 44; MICHNOWITSCH, Ж. **35**, 1189; *C.* **1904** I, 1343; *J. pr.* [2] **71**, 427). — Flüssigkeit. Kp: 238—242° (B., L.). Leichter als Wasser (B., L.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlösung γ.ε.ζ-Trioxy-γ-phenyl-hexan (B., L.) und β-Oxy-β-phenyl-valeriansäure (M.).

4. ***[α.α-Dimethyl-β-phenyl-allyl]-carbinol, δ-Oxy-γ.γ-dimethyl-β-phenyl-α-butylen*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Ester $C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 360). — Sirup von süßlichem Geruch. Kp_{17}: 141°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Acetat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [α.α-Dimethyl-β-phenyl-allyl]-carbinol mit Essigsäureanhydrid (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 360). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 145°.

5. ***4¹-Oxy-1-methyl-4-[4¹-metho-buten-(4³)-yl]-benzol, Methyl-allyl-p-tolyl-carbinol, δ-Oxy-δ-p-tolyl-α-amylen*** $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und Allylmagnesiumbromid (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **40**, 1685; *C.* **1909** I, 846). — Kp_{760}: 237—240°; Kp_{30}: 132,5—133°. D_4^{21}: 0,9807. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat β.δ.ε-Trioxy-β-p-tolyl-pentan und β-Oxy-β-p-tolyl-buttersäure.

6. ***1-Phenyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon und Phenylmagnesiumbromid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 546). Aus salzsaurem 1-Amino-1-phenyl-cyclohexan und $NaNO_2$ (KURSSANOW, Ж. **38**, 1300; *C.* **1907** I, 1744). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (WERNADSKI, POPOW, Ж. **38**, 1301; *C.* **1907** I, 1744; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 654). F: 62—63,5° (K.), 61° (S., M.). Kp_{28}: 156,5—158,5° (K.); Kp_{20}: 153° (geringe Zers.) (S., M.). Unlöslich in Wasser (S., M.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin (K.). — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Essigsäureanhydrid in 1-Phenyl-cyclohexen-(1) über (S., M.).

7. ***4-Oxy-1-cyclohexyl-benzol, p-Cyclohexyl-phenol, [4-Oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-1-cyclohexyl-benzol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumverbindung (KURSSANOW, *A.* **318**, 325). — Nadeln (aus Benzol). F: 132—133°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. — $KC_{12}H_{15}O$. Nadeln.

8. ***2-[α-Oxy-propyl]-hydrinden, Äthyl-[hydrindyl-(2)]-carbinol*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Äthyl-hydrindyl-keton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ mit Natrium und Alkohol (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* **65**, 244). — Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 67°. Kp_{80}: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Acetat $C_{14}H_{18}O_2 = C_{12}H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-hydrindyl-carbinol und Essigsäureanhydrid (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* **65**, 245). — Kp_{80}: 210°.

6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. ***2-Oxy-1-[hepten-(1¹)-yl]-benzol, α-[2-Oxy-phenyl]-α-heptylen*** $C_{13}H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther $C_{14}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und o-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in siedender äther. Lösung (KLAGES, *B.* **37**, 4002).

— Dickes Öl. Kp_{15}: 179°. D_4^{17}: 0,99268. n_D^{17}: 1,5087. — Wird von Natrium + Alkohol zu o-Heptyl-anisol reduziert.

2. ***1²-Oxy-1-[1².1⁴-dimetho-penten-(1³)-yl]-benzol, δ-Oxy-β.δ-dimethyl-ε-phenyl-β-amylen*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesityloxyd und Benzylmagnesiumchlorid (v. FELLENBERG, *B.* **39**, 2064). — Hellgelbes, etwas dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Wird bei —17° noch nicht fest. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht β.δ-Dimethyl-α-phenyl-α-γ-pentadien.

3. ***1-Benzyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}>C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon und Benzylmagnesiumchlorid (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 547). — Krystalle. F: 33°. Kp_{20}: 160°. Unlöslich in Wasser. — Gibt durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160°, sowie bei der Einw. von Essigsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ (Bd. V, S. 524, No. 5).

4. ***Cyclohexyl-phenyl-carbinol*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Cyclohexylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 538). — Krystalle. F: 41°. Kp_{20}: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Benzalcyclohexan (Bd. V, S. 524).

5. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{13}H_{18}O =$ $H_2C<^{CH(CH_3) \cdot CH_2}_{CH_2 —— CH_2}>C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylmagnesiumbromid und 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in äther. Lösung beim Erwärmen (WALLACH, *C.* **1905 II**, 675). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(5)*** $C_{13}H_{18}O =$ $H_2C<^{CH(C_6H_5) \cdot CH_2}_{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 20 g 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit 20 g Natrium und 150 g absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 261). — Zähe farblose Flüssigkeit von angenehmem, haftendem Geruch. Kp_{20}: 176—178°; Kp_{10}: 166—169°; Kp_6: 155—159°. D_4^{18}: 1,024. n_D^{18}: 1,5395. — Entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung und bei längerem Stehen auch Bromlösung. Geht durch Einw. von P_2O_5 in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4 oder 5) über.

Bis-[3-methyl-5-phenyl-cyclohexyl]-äther $C_{26}H_{34}O = C_{13}H_{17} \cdot O \cdot C_{13}H_{17}$. *B.* Nebenprodukt bei der Darstellung des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanols-(5) (s. o.) aus dem 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 262). — Gelbes amorphes Pulver. F: 80—100°. Kp_{10}: über 300°.

[3-Methyl-5-phenyl-cyclohexyl]-acetat $C_{15}H_{20}O_2 = C_{13}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(5) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 263). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 294—297°; Kp_{10}: 173—174°. D_4^{20}: 1,0254. n_D^{20}: 1,5155.

7. ***1-Methyl-4-phenyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{13}H_{18}O =$ $CH_3 \cdot HC<^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}>C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Phenylmagnesiumbromid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 440; *A. ch.* [8] **10**, 562). — Prismen von angenehmem, aromatischem Geruch. F: 64°. Kp_{15}: 145° (geringe Zers.). — Geht bei der Einw. von $ZnCl_2$ in 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexen-(3) über.

8. ***1-p-Tolyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}>C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon und p-Tolylmagnesiumbromid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 546). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann nahe bei 0°. Kp_{20}: 151°. D_0^0: 0,995. Unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder Essigsäureanhydrid in 1-p-Tolyl-cyclohexen-(1) über.

9. ***Turmerol*** $C_{13}H_{18}O$ (?) s. bei Curcumaöl, Syst. No. 4728.

7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$.

1. ***Methyl-cyclohexyl-phenyl-carbinol*** $C_{14}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Cyclohexylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 539). — Flüssig. Kp_{20}: 168°. D_0^0: 1,043; D_4^{14}: 1,032. n_D^{14}: 1,543. — Gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{18}$ (Bd. V, S. 525, No. 2).

2. ***1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{14}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *B.* **29**, 2961). Durch 24-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol auf 220—225°, neben 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanol-(3) und Natriumbenzoat (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 625; *Bl.* [3] **33**, 706). Man führt 1-Methyl-cyclohexanol-(3) durch Kochen mit Natrium und Toluol in die Natriumverbindung über und setzt diese mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in siedendem Toluol um (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 625; *Bl.* [3] **33**, 972). — Nadeln (aus Methylalkohol), Prismen (aus Äther). F: 101,5—102° (H., M.), 97° (W.). Flüchtig mit Wasserdampf (W.). $[\alpha]_D$: —53° 21′ (0,1987 g in 10 ccm absol. Alkohol) (H., M.). — Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht 3-Methyl-fluoren-hexahydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH—CH_2—CH_2}{CH—CH_2—CH\cdot CH_3}$ (W.)

3. ***1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{14}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Benzylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 440; *A. ch.* [8] **10**, 563). — Flüssig. Kp_5: 159° (geringe Zers.). — Geht bei der Einw. von $ZnCl_2$ in einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{18}$ (Bd. V, S. 526, No. 5).

8. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{24}O$.

1. ***1¹-Oxy-1-[1³.1⁷-dimetho-octen-(1⁶ oder 1⁷)-yl]-benzol, ϑ-Oxy-β.ζ-dimethyl-ϑ-phenyl-β oder α-octylen*** $C_{16}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ (vgl. d-Citronellal, Bd. I, S. 745). Linksdrehende Form. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Citronellal in Äther (KLAGES, SAUTTER, *B.* **39**, 1938). — Öl. $Kp_{9,5}$: 174°. $D_4^{15,5}$: 0,9469. $n_D^{15,5}$: 1,5137. $[\alpha]_D^{15,5}$: —1,56°.

2. ***1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanol-(5)*** $C_{16}H_{24}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, WEDEMEYER, GIESE, *A.* **303**, 268). — Zähes Öl. Kp_{12}: 183—185°.

Acetat $C_{18}H_{26}O_2 = C_{16}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{14}: 206° (K., W., G., *A.* **303**, 269).

9. 1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzyl-cyclohexanol-(3), 2-Benzyl-p-menthanol-(3) $C_{17}H_{26}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Inaktives Präparat. *B.* Durch Reduktion von inaktivem öligem Benzalmenthon (Syst. No. 648) mit überschüssigem Natrium und absol. Alkohol am Rückflußkühler (WALLACH, *A.* **305**, 263). — Öl vom Kp_{10}: 181—183°, aus dem sich nach mehrmonatigem Stehen Krystalle abscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 111—112° schmelzen. — Geht durch wasserentziehende Mittel in 1-Methyl-4-isopropyl-fluoren-hexahydrid über (Bd. V, S. 528).

b) Präparat von unbekanntem optischem Verhalten. *B.* Durch Reduktion von aktivem öligem Benzalmenthon (Syst. No. 648) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **37**, 236). — Öl. Kp_9: 179—180°. D^{20}: 0,9904. n_D^{20}: 1,5255. — CrO_3 oxydiert zu 1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzyl-cyclohexanon-(3).

10. Oxy-[d-campher]-pinakonan, [d-Campher]-pinakonanol $C_{20}H_{32}O$ = $C_{20}H_{31}\cdot OH$.

B. Beim Behandeln einer Lösung von Chlor-[d-campher]-pinakonan (Bd. V, S. 509 unter No. 7) oder Brom-[d-campher]-pinakonan (Bd. V, S. 509 unter No. 7) in wäßr.

Aceton mit Ag_2O, mit Zinkstaub oder KOH (BECKMANN, *A.* **292**, 15). — Krystalle (aus Petroläther). F: 120°. — Liefert mit Eisessig in der Kälte die β-Form des Acetats (F: 109°), beim Kochen dessen α-Form (F: 74°). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht [d-Campher]-pinakonen $C_{20}H_{30}$ (Bd. V, S. 528, No. 2).

Methyläther $C_{21}H_{34}O = C_{20}H_{31}\cdot O\cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan mit Methylalkohol (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 8). Aus der β-Form des Methyläthers (s. u.) durch Erwärmen mit wäßr.-methylalkoholischer Schwefelsäure (B.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 98°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —78° 20′ (1,0966 g in 7,775 g Benzol). — Mit HCl oder Acetylchlorid entsteht Chlor-[d-campher]-pinakonan. Beim Kochen mit wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure entsteht die α-Form des Äthyläthers (s. u.).

b) β-Form. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Chlor- oder Brom-[d-campher]-pinakonan in einem Gemisch von Äther und Methylalkohol mit methylalkoholischem Natriummethylat oder auch mit Zinkstaub (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 10). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 67°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —133° 30′ (1,8081 g in 8,3394 g Benzol). — Geht bei 1-stdg. Kochen mit Methylalkohol und verd. Schwefelsäure in die α-Form über. Gibt mit HCl oder Acetylchlorid Chlor-[d-campher]-pinakonan.

Äthyläther $C_{22}H_{36}O = C_{20}H_{31}\cdot O\cdot C_2H_5$.

a) α-Form. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan mit Äthylalkohol (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 12). Aus der β-Form des Äthyläthers (s. u.) beim Kochen mit wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure (B.). Aus der α-Form des Methyläthers (s. o.) beim Kochen mit wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure (B.). Aus Campherpinakon (Syst. No. 557) beim Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (B.). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 58°. n_D^{18}: 1,51073 (in unterkühltem Zustande); n_D^{61}: 1,49326. — Beim Erhitzen mit Methylalkohol und verd. Schwefelsäure entsteht die α-Form des [d-Campher]-pinakonanol-methyläthers (s. o.).

b) β-Form. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan mit absol.-alkoh. Natriumäthylat oder mit Zinkstaub und Alkohol (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 13). — Prismen (aus Aceton). F: 73°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure die α-Form des Äthyläthers. Geht bei Behandlung mit methyl-alkoholischer Schwefelsäure in die α-Form des [d-Campher]-pinakonanol-methyläthers über.

Propyläther $C_{23}H_{38}O = C_{20}H_{31}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan durch Erhitzen mit Propylalkohol (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 14). Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan mit propylalkoholischem Natriumpropylat (B.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 86°. — Geht beim Kochen mit wäßr.-methylalkoholischer Schwefelsäure in die α-Form des [d-Campher]-pinakonanol-methyläthers über.

Acetat $C_{22}H_{34}O_2 = C_{20}H_{31}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan beim Erhitzen mit Eisessig (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 16). Aus [d-Campher]-pinakonanol beim Erwärmen mit Eisessig (B.). Aus der α-Form des [d-Campher]-pinakonanol-methyläthers mit Eisessig in der Hitze (B.). Aus der β-Form des Acetats (s. u.) mit Eisessig in der Hitze (B.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 74°. — Acetylchlorid erzeugt Chlor-[d-campher]-pinakonan.

b) β-Form. *B.* Aus Chlor-[d-campher]-pinakonan in äther. Lösung mit Essigsäure und Zinkstaub (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 17). Aus [d-Campher].pinakonanol bei 1-tägigem Stehen mit kaltem Eisessig (B.). — Prismen (aus Aceton). F: 109°. — Geht durch Erhitzen mit Eisessig in die α-Form des Acetats (s. o.) über.

11. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{34}O$.

1. ***Pyrethrol*** $C_{21}H_{34}O = C_{21}H_{33}\cdot OH$. *V.* Als Gemisch von Estern mit verschiedenen Säuren, in Chrysanthemum cinerariifolium (Insektenpulver). Man verseift das Estergemisch mit alkoh. Kalilauge (FUJITANI, *A. Pth.* **61**, 47). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 199°. Teilweise sublimierbar. Kp: 290°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: +73,75° (1,6 g in 40 ccm Chloroform). — Das Acetat schmilzt bei 222°.

2. ***Lactucol*** $C_{21}H_{34}O = C_{21}H_{33}\cdot OH$ s. Syst. No. 4745.

12. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{40}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und in die Gruppe der pflanzlichen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729h.

13. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{42}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und in die Gruppe der pflanzlichen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729h.

14. Oxy-Verbindungen $C_{26}H_{44}O$.

1. ***Olibanol*** $C_{26}H_{44}O = C_{26}H_{43}\cdot OH$ s. bei Weihrauchöl, Syst. No. 4728.

2. Oxy-Verbindungen, die vielleicht die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$ haben und in die Gruppe der Sterine gehören, s. Syst. No. 4729h und c.

15. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{46}O$.]

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und in die Gruppe der Sterine gehören oder sich von solchen ableiten, sowie Derivate s. Syst. No. 4729 b und c.

16. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{48}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und in die Gruppe der pflanzlichen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729 h.

17. Oxy-Verbindungen $C_{29}H_{50}O$.

Oxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und in die Gruppe der pflanzlichen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729 b.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. Oxy-Verbindungen C_8H_6O.

1. ***2-Oxy-1-acetylenyl-benzol, o-Acetylenyl-phenol, o-Oxy-phenylacetylen*** $C_8H_6O = CH\vdots C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Äthyläther $C_{10}H_{10}O = CH\vdots C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthoxy-phenylpropiolsäure (Syst. No. 1087) mit Wasser auf 140—150° (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 13). — $AgC_{10}H_9O$. Asbestähnliche Krystalle.

2. ***4-Oxy-1-acetylenyl-benzol, p-Acetylenyl-phenol, p-Oxy-phenylacetylen*** $C_8H_6O = CH\vdots C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_9H_8O = CH\vdots C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dichlor-p-methoxy-styrol mit Natrium in absol. Äther auf 90° (KUNCKELL, ERAS, *B.* **36**, 915). 20 g 4-Methoxy-phenylpropiolsäure (Syst. No. 1087) werden mit 180 g Anilin bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung erhitzt (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 513). — Krystalle, deren Geruch an Anisaldehyd erinnert. F: 28,5° (R.). Kp: 205—212° (R.); Kp_{11}: 85—88° (K., E.). D^{17}: 1,008 (K., E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (K., E.). — Gibt in alkoh. Lösung mit $AgNO_3$ einen gelblichen, explosiven Niederschlag (R.). — CuC_9H_7O. Gelber explosiver Niederschlag, der sich beim Aufbewahren braun färbt (K., E.; vgl. R.).

1²-Chlor-4-methoxy-1-acetylenyl-benzol, Chlor-[4-methoxy-phenyl]-acetylen $C_9H_7OCl = CCl\vdots C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dichlor-p-methoxy-styrol mit 10%iger alkoh. Kalilauge auf 180° (KUNCKELL, ERAS, *B.* **36**, 916). — Öl. Kp_{20}: 133—138°. D^{17}: 1,180.

2 oder 3-Brom-4-methoxy-1-acetylenyl-benzol, 2 oder 3-Brom-4-methoxy-phenylacetylen $C_9H_7OBr = CH\vdots C\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von $\alpha\beta$-Dibrom-β-[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) mit 30%iger Kalilauge (EIGEL, *B.* **20**, 2538). — Blättchen. F: 75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen grünlichgelben Niederschlag.

2. Oxy-Verbindungen C_9H_8O.

1. ***2-Oxy-1-[propin-(1¹)-yl]-benzol, α-[2-Oxy-phenyl]-α-propin, α-[2-Oxy-phenyl]-allylen*** $C_9H_8O = CH_3\cdot C\vdots C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

x-Brom-2-methoxy-1-[propin-(1¹)-yl]-benzol, α-[x-Brom-2-methoxy-phenyl]-α-propin $C_{10}H_9OBr = CH_3\cdot C\vdots C\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht eine absol.-alkoh. Lösung von $\alpha.\beta$-Dibrom-α-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propan mit einem Überschuß von Natrium-

äthylat, destilliert den Alkohol ab und erhitzt den Rückstand auf 150° (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1190). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 148—149°.

x.x-Dibrom-2-methoxy-1-[propin-(1¹)-yl]-benzol, α-[x.x-Dibrom-2-methoxy-phenyl]-α-propin $C_{10}H_8OBr_2 = CH_3\cdot C⋮C\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht eine absol.-alkoh. Lösung von α.β-Dibrom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-propan mit überschüssigem Natriumäthylat, destilliert den Alkohol ab, erhitzt den Rückstand auf 150° und zersetzt nach dem Erkalten mit Wasser (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1192). — Dickes Öl. Kp_{10}: 165—166°.

2. ***4-Oxy-1-[propin-(1¹)-yl]-benzol, α-[4-Oxy-phenyl]-α-propin, α-[4-Oxy-phenyl]-allylen*** $C_9H_8O = CH_3\cdot C⋮C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{10}H_{10}O = CH_3\cdot C⋮C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4²-Chlor-anethol (S. **569**) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 92). — Flüssig. Kp: 240°. Unlöslich in Wasser.

3. ***1³-Oxy-1-[propin-(1¹)-yl]-benzol, [Phenylacetylenyl]-carbinol, γ-Phenyl-propargylalkohol, „Phenylpropiolalkohol“*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot C⋮C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Polyoxymethylen in äther. Suspension (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **132**, 1224; *Bl.* [3] **27**, 364). — Flüssig. Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —23°. Kp_{13}: 135—136°; Kp_{16}: 139°. D^0: 1,0811. Gibt mit Sublimatlösung einen weißen Niederschlag. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

Acetat $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C⋮C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{16}: 145—147° (M., D., *Bl.* [3] **27**, 365).

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***1³-Oxy-1-[butin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-α-butin*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot C⋮C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Acetaldehyd in absol. Äther bei 0° (MOUREU, DESMOTS, *Bl.* [3] **27**, 371). Man kocht Phenylacetylen mit einer absol. äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid, gibt nach dem Erkalten der so erhaltenen Lösung von Phenylacetylenmagnesiumbromid Acetaldehyd hinzu, läßt die Umsetzung zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade vor sich gehen und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis (M., *Bl.* [3] **33**, 154). Aus Phenylpropiolaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Essigsäure (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1167). Beim Kochen von 1²-Brom-1³-oxy-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol (S. **576**) mit alkoh. Kalilauge (KLAGES, *B.* **39**, 2594). — Öl. Kp_9: 121—122° (K.), 123—125° (M., *Bl.* [3] **33**, 155); Kp_{13}: 128—129° (M., *A. ch.* [8] **7**, 547); Kp_{16}: 132—134° (B.); Kp_{29}: 148—149° (M., D., *Bl.* [3] **27**, 371). D^0: 1,0431 (M., D.); D^0_0: 1,042 (M., *Bl.* [3] **33**, 135), 1,0449 (B.); $D^{12,6}_4$: 1,0363 (M., *A. ch.* [8] **7**, 547; B.). $n_\alpha^{12,6}$: 1,56694; $n_D^{12,6}$: 1,57305; $n_\gamma^{12,6}$: 1,6034 (M., *A. ch.* [8] **7**, 547; B.). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 547. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol neben anderen Produkten α-Phenyl-β-butylen und etwas Butylbenzol (K.). Wird durch eine siedende verd. Natriumäthylatlösung nicht merklich angegriffen, durch eine konz. dagegen z. T. in Phenylacetylen und Acetaldehyd zerlegt (MOUREU, *Bl.* [3] **27**, 157). — $C_{10}H_9\cdot O\cdot MgJ + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Phenylpropiolaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (B., *Bl.* [3] **35**, 1168). Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Verliert an der Luft Äther. Zersetzt sich mit verd. Essigsäure unter Bildung von γ-Oxy-α-phenyl-α-butin. — $C_{10}H_9\cdot O\cdot HgCl$. *B.* Aus γ-Oxy-α-phenyl-α-butin und $HgCl_2$ in alkoh. Lösung (B., *Bl.* [3] **35**, 1170). Schwach gelbliche Nadeln. F: 111° (MAQUENNEscher Block). Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

1⁴.1⁴.1⁴-Trichlor-1³-oxy-1-[butin-(1¹)-yl]-benzol, δ.δ.δ-Trichlor-γ-oxy-α-phenyl-α-butin $C_{10}H_7OCl_3 = C_6H_5\cdot C⋮C\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Chloral in absol. Äther (MOUREU, DESMOTS, *Bl.* [3] **27**, 371). — Kp_{15}: 176—176,5° (M., *A. ch.* [8] **7**, 546); Kp_{18}: 183—184° (M., D.). D^0: 1,3809 (M., D.); $D^{9,5}_4$: 1,3541 (M., *A. ch.* [8] **7**, 547). $n_\alpha^{9,5}$: 1,58585; $n_D^{9,5}$: 1,5917; $n_\gamma^{9,5}$: 1,6176 (M., *A. ch.* [8] **7**, 547). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 547.

2. ***x.x-Divinyl-phenol*** $C_{10}H_{10}O = (CH_2:CH)_2C_6H_3\cdot OH$.

Bis-[α.β-dichlor-vinyl]-anisol $C_{11}H_8OCl_4 = (CHCl:CCl)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von x.x-[Bis-chloracetyl]-anisol mit PCl_5 (KUNCKELL, ERAS, *B.* **33**, 3265). — Flüssig. Kp_{17}: 160—170°. D^{21}: 1,460.

3. ***4-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2), 3.4-Dihydro-naphthol-(1)*** $C_{10}H_{10}O$ $= C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown C(OH):CH\end{matrix}$.

1.2-Dibrom-3-nitroso-4-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_7O_2NBr_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CHBr}{C(OH):C\cdot NO}$ ist desmotrop mit 3.4-Dibrom-1-oxo-2-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CHBr}{CO——C:N\cdot OH}$, Syst. No. 673.

4. ***3-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2), 3.4-Dihydro-naphthol-(2)*** $C_{10}H_{10}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH:C\cdot OH}$.

1.2.2-Trichlor-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_6O_2NCl_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl\cdot CCl_2}{C(NO):C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 3.3.4-Trichlor-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl———CCl_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CO}$, Syst. No. 673.

1.2-Dichlor-2-brom-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_6O_2NCl_2Br$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl\cdot CClBr}{C(NO):C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 3.4-Dichlor-3-brom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl———CClBr}{C(:N\cdot OH)\cdot CO}$, Syst. No. 673.

1.2-Dibrom-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_7O_2NBr_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CHBr}{C(NO):C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr———CHBr}{C(:N\cdot OH)\cdot CO}$, Syst. No. 673.

5. ***2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2), 1.2-Dihydro-naphthol-(2)*** $C_{10}H_{10}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH:CH}$. *B.* Bei 30-tägigem Stehen von 5 g Tetrahydronaphthylenchlorhydrin (S. 580) mit 4 g KOH und 75 g Alkohol (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 101; vgl. B., L., *B.* **26**, 1839). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. F: ca. 35°. Kp_{28}: 164°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Behandlung mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung 1.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}{CO—O}$ (B., L., *B.* **26**, 1840; *A.* **288**, 107). Durch Behandlung mit Brom in Chloroform und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man 1-Brom-2.3-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (?) (Syst. No. 560a), in dem wasserunlöslichen Teil des Reaktionsproduktes sind Naphthalin und eine bei 44—47° schmelzende Verbindung enthalten. 1.2-Dihydro-naphthol-(2) wird in wäßr. Lösung von Mineralsäuren unter Bildung von Naphthalin zersetzt. Geht beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 160° in Naphthalin über.

Dimethylaminoäthyläther, [β-Dimethylamino-äthyl]-[1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-äther $C_{14}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2}{CH:CH}$. *B.* Durch Kochen des N-Methylnaphthalanmorpholinjodmethylats (Syst. No. 4195) mit Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf (KNORR, *B.* **32**, 748; *A.* **307**, 184). — Öl. Reagiert stark alkalisch. Zerfällt durch Säuren leicht in β-Dimethylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 276) und Naphthalin. — Das Jodmethylat scheidet sich aus Wasser in kugeligen Krystallaggregaten ab, die sich bei ca. 140° zersetzen.

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$.

1. ***1³-Oxy-1-[pentin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-α-pentin*** $C_{11}H_{12}O$ = $C_6H_5\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolaldehyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Essigsäure (KLAGES, *B.* **39**, 2595; BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1172). Durch Kochen von β-Brom-γ-oxy-α-phenyl-α-amylen mit alkoh. Kalilauge (K.). — Öl. $Kp_{10,5}$: 133—134° (K.); Kp_{13}: 141—143° (MOUREU, *A. ch.* [8] **7**, 548); Kp_{15}: 141—145° (B.). D_0^0: 1,0298 (B.); D_4^{13}: 1,0138 (M.; B.); $D_4^{15,5}$: 1,018 (K.). n_α^{13}: 1,55764; n_D^{13}: 1,5633; n_γ^{13}: 1,59206 (M.; B.); $n_D^{15,5}$: 1,5570 (K.). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 548. — Liefert bei der Reduktion

mit Natrium und Alkohol α-Phenyl-β-amylen (Bd. V, S. 497) (K.). Gibt mit HBr in Eisessig eine Verbindung $C_{11}H_{12}Br_2$ (Bd. V, S. 497) (K.).

2. ***1[1]-Oxy-1-[pentin-(1[2])-yl]-benzol, α-Oxy-α-phenyl-β-pentin*** $C_{11}H_{12}O$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und Butin-(1)-yl-magnesiumbromid (DUPONT, *C. r.* **148**, 1524). — Flüssig. Kp_{16}: 137—138°. D^0: 1,037. n_D: 1,5455. — Liefert mit Jod das Dijodid $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CI:CI \cdot C_2H_5$.

3. ***1[3]-Oxy-1-[1[3]-metho-butin-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butin*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man trägt trocknes, gepulvertes Kaliumhydroxyd in ein auf 0° abgekühltes, mit dem gleichen Volumen Äther verdünntes, molekulares Gemisch von Phenylacetylen und Aceton unter Rühren ein, läßt 24 Stdn. bei 0° stehen, sättigt mit CO_2 und filtriert vom Kaliumcarbonat (SKOSSAREWSKI, Ж. **37**, 645; *C.* **1905** II, 1018). Aus Phenylacetylenmagnesiumbromid und Aceton (JOZITSCH, Ж. **34**, 101; *Bl.* [3] **28**, 923). — Krystalle. Riecht rosenähnlich (S.). F: 53° (J.; S.). — Gibt beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff $C_6H_5 \cdot C:C \cdot C(CH_3):CH_2$ (Bd. V, S. 566) (S.). Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkalien in Phenylacetylen und Aceton (J.; S.).

Acetat $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1[3]-Oxy-1-[1[3]-metho-butin-(1[1])-yl]-benzol mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 100° (SKOSSAREWSKI, Ж. **37**, 646; *C.* **1905** II, 1018). — Flüssig. Kp_{10}: 130—135°.

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}O$.

1. ***1[3]-Oxy-1-[hexin-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-α-hexin*** $C_{12}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolaldehyd und Propylmagnesiumjodid in Äther bei —15° (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1172). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{17}: 149° bis 152°. D^0: 1,0180. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2. ***1[3]-Oxy-1-[1[3]-metho-pentin-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-pentin*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 8,2 g trocknes, gepulvertes Kaliumhydroxyd in ein gekühltes, mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Äther versetztes Gemisch von 15 g Phenylacetylen und 10,6 g Methyläthylketon unter Rühren ein, läßt 24 Stdn. bei 0° stehen, sättigt mit CO_2 und filtriert vom Kaliumcarbonat. Ausbeute: 70% der Theorie (BORK, Ж. **37**, 648; *C.* **1905** II, 1019). Entsteht in Form der Verbindung $C_{12}H_{13} \cdot O \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ (s. u.) aus Phenyl-propionyl-acetylen und Methylmagnesiumbromid in Äther (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1177). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_9: 129—130°; D^{20}_{20}: 0,9906 (BORK). — Geht bei der Destillation in einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ (Bd. V, S. 568) über (BRACHIN). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht beim Kochen des γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-pentins mit 5%iger Schwefelsäure (BORK). Zerfällt beim Kochen mit 10%igen Alkalien in Phenylacetylen und Methyläthylketon (BORK). — $C_{12}H_{13} \cdot O \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$. *B.* s. o. Krystalle (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1177, 1178).

3. ***ar.Dihydro-1.4-dimethyl-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_8{<}{C(CH_3):C \cdot OH \atop C(CH_3):CH}$.

B. und *Darst.* Entsteht neben Propionsäure, Dihydrodimethylnaphthylpropionat, 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) und anderen Verbindungen beim Erhitzen von santoniger Säure auf 300—360° (CANNIZZARO, *G.* **13**, 390). Man wäscht das Destillat mit Soda und schüttelt es dann mit Kalilauge, wobei Dihydrodimethylnaphthol und Dimethylnaphthol in Lösung gehen. Ungelöst bleibt Dihydrodimethylnaphthylpropionat, das man durch alkoh. Kali verseift. Die alkal. Lösung von Dihydrodimethylnaphthol und Dimethylnaphthol wird mit CO_2 behandelt und der Niederschlag wiederholt aus wäßr. Alkohol und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Dihydrodimethylnaphthol ist in Ligroin leichter löslich als Dimethylnaphthol. — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 113°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von Schwefelphosphor in 1.4-Dimethyl-naphthalin, umgewandelt. Geht beim Erhitzen mit Schwefel teilweise in Dimethyl-naphthol über.

6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{16}O$.

1. ***1[1]-Oxy-1-[heptin-(1[2])-yl]-benzol, α-Oxy-α-phenyl-β-heptin*** $C_{13}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und Butylacetylennatrium (MOUREU, DESMOTS, *Bl.* [3] **27**, 367). — Kp_{14}: 164—165°.

2. ***1[3]-Oxy-1-[1[5]-metho-hexin-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxy-ε-methyl-α-phenyl-α-hexin*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylmagnesiumjodid und Phenylpropiolaldehyd in Äther bei —6° (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1173). — Öl. Kp_{16}: 149° bis 151°. D^0: 1,0148.

3. *1^3-Oxy-1-[$1^3.1^4$-dimetho-pentin-(1^1)-yl]-benzol, γ-Oxy-γ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-pentin* $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylacetylen und Methylisopropylketon in Gegenwart von KOH (BORK, Ж. **37**, 650; *C.* **1905** II, 1019). — F: 41°. Kp_{12}: 136—137°. — Spaltet beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung von 1-[$1^3.1^4$-Dimetho-penten-(1^3)-in-(1^1)-yl]-benzol (Bd. V, S. 571). Zerfällt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge in Phenylacetylen und Methylisopropylketon.

7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{18}O$.

1. *1^1-Oxy-1-[octin-(1^2)-yl]-benzol, α-Oxy-α-phenyl-β-octin* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und Amylacetylennatrium (MOUREU, DESMOTS, *Bl.* [3] **27**, 369). — Kp_{18}: 180—182°. D^0: 1,0031.

2. *1^3-Oxy-1-[1^3-ätho-hexin-(1^1)-yl]-benzol, γ-Oxy-γ-äthyl-α-phenyl-α-hexin* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-butyryl-acetylen und Äthylmagnesiumbromid in Äther bei −7° (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1178). — Kp_{16}: 155° bis 157°. D^0: 0,9885.

3. *1^3-Oxy-1-[$1^3.1^4.1^4$-trimetho-pentin-(1^1)-yl]-benzol, γ-Oxy-γ.δ.δ-trimethyl-α-phenyl-α-pentin* $C_{14}H_{18}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man gibt zu 15 g Pinakolin und 15,3 g Phenylacetylen unter Kühlen und Schütteln in kleinen Portionen 1,5 g Kaliumhydroxyd, läßt das Gemisch 48 Stdn. bei 0° stehen, leitet dann CO_2 durch die Reaktionsmasse, verdünnt mit Äther, filtriert die äther. Lösung von K_2CO_3 ab, verdampft den Äther und destilliert im Vakuum (NEWEROWITSCH, Ж. **37**, 652; *C.* **1905** II, 1020). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{10}: 135—136°. D_{20}^{20}: 0,9694. — Spaltet beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit saurem Kaliumsulfat auf 120° im Einschmelzrohr Wasser ab unter Bildung von 1-[$1^4.1^4$-Dimetho-1^3-methylen-pentin-(1^1)-yl]-benzol (Bd. V, S. 572). Zerfällt beim Behandeln mit 10%igem wäßr. Alkali in Pinakolin und Phenylacetylen.

4. *1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)* $C_{14}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **37**, 381). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 111°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Reduziert $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur. Addiert Brom.

5. *9-Oxy-anthracenoktahydrid, Oktahydroanthranol* $C_{14}H_{18}O = C_6H_{10}<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von Hexahydroanthron durch Natrium und absol. Alkohol (GODCHOT, *C. r.* **142**, 1202; *Bl.* [4] **1**, 713; *A. ch.* [8] **12**, 502). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Verliert leicht Wasser unter Bildung von β-Hexahydroanthracen (Bd. V, S. 573).

8. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{22}O$.

1. *1^1-Oxy-1-[$1^3.1^7$-dimetho-octadien-($1^2.1^6$)-yl]-benzol, ϑ-Oxy-β.ζ-dimethyl-ϑ-phenyl-β.ζ-octadien, α-Phenyl-geraniol* $C_{16}H_{22}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Citral und Phenylmagnesiumhalogenid (BAYER & Co., D. R. P. 153120; *C.* **1904** II, 624). — Schwach gelbes, rosenähnlich riechendes Öl. Kp_{12}: 175—176°.

2. *δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-δ-benzyl-β.ε-heptadien* $C_{16}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phoron und Benzylmagnesiumchlorid (v. FELLENBERG, *B.* **39**, 2065). — Schwach gelbes dickes Öl. Wird beim Abkühlen auf −17° nicht fest. Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig. — Spaltet bei der Destillation unter 12 mm Wasser ab unter Bildung von β.ζ-Dimethyl-δ-benzyliden-β.ε-heptadien (Bd. V, S. 574).

3. *1.3.3-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), „tertiäres Phenyl-fenchol“* $C_{16}H_{22}O$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Durch 60-stdg. Kochen des Additionsproduktes von d-Fenchon und C_6H_5MgBr mit wasserfreiem Äther und Toluol (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). — F: 47°. Kp_{13}: 166—167°. $[\alpha]_D^{18}$: +45,65° (in Alkohol). — Bildet bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ vom Kp_{13-14}: 157—158°, bei der Einw. von $KHSO_4$ dagegen einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ vom Schmelzpunkt 16—17° (Bd. V, S. 575).

$$\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5\\ \quad CH_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH \cdot\!\!- C(CH_3)_2\end{matrix}$$

4. ***1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Phenyl-borneol*** $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Campher mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 681). — Krystallmasse. F: 40—41°. Kp_{12}: 157—158°. — Geht beim Erhitzen mit Brenztraubensäure quantitativ in „β-Phenyl-camphen" (Bd. V, S. 574) über.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)\cdot C_6H_5 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

9. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{24}O$.

1. ***2-Benzyl-p-menthen-(4(8))-ol-(3), Benzyl-pulegol*** $C_{17}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{————————}CH_2\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\end{matrix}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzyliden-pulegon (Syst. No. 649) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **305**, 268). — Dickflüssiges Öl. Kp_{10}: 192—195°. — Bei Einw. von P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ (Bd. V S. 575).

2. ***3-Benzyl-p-menthen-(8(9))-ol-(2), Benzyl-dihydrocarveol*** $C_{17}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{————————}CH_2\\CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzyliden-dihydrocarvon (Syst. No. 649) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **305**, 269). — Kp_{10}: 182—183°. Bei der Einw. von P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ (Bd. V, S. 575).

3. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-benzyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Benzyl-tanacetylalkohol*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Reduktion von Benzylidentanaceton (Syst. No. 649) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **36**, 4370). — Öl. Kp_{15}: 181—182. D^{20}: 0,995. n_D^{20}: 1,5221. — Wird von CrO_3 und Eisessig zu Benzyltanaceton (Syst. No. 648) oxydiert. Bei der Einw. von P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ (Bd. V, S. 575).

$$\begin{array}{l} HO\cdot HC-CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot HC-CH\text{————}CH_2 \end{array}$$

4. ***1.3.3-Trimethyl-2-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), „tertiäres Benzyl-fenchol"*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Fenchon und Benzylmagnesiumchlorid (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). — Nadeln. F: 65—66°. Kp_{15}: 181—182°. $[\alpha]_D^{15}$: +24,20° (in Alkohol). — Bildet bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure oder Oxalsäure als Hauptprodukt Benzalhydrofenchen $C_{17}H_{22}$ (Bd. V, S. 575), daneben einen isomeren, linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$, welcher unter 13—14 mm Druck bei 163—166° siedet.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{---}C(CH_3)_2 \end{array}$$

5. ***1.7.7-Trimethyl-2-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Benzyl-borneol, „tertiäres Benzyl-borneol"*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6—8-stündiges Kochen von Campher mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 680). — Öl. Kp_{10-11}: 169—170°. $[\alpha]_D$: —12° 0′ (in Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid, Ameisensäure oder Brenztraubensäure „β-Benzylcamphen" und „β-Benzalhydrocamphen" (Bd. V, S. 575).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanole-(2), 3-Benzyl-borneol*** und ***3-Benzyl-isoborneol*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Benzyl-campher oder von 3-Benzal-campher in absol. Alkohol mit überschüssigem Natrium entsteht ein Gemisch von 3-Benzyl-borneol und 3-Benzyl-isoborneol als rechtsdrehendes, zähes Öl vom Kp_{13}: 179—181° (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 678).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot OH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{——}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

a) 3-Benzyl-borneol. Rechtsdrehend. Geht in den sauren Phthalsäureester (Syst. No. 972) über, wenn man das obige Gemisch bei 200° mit Phthalsäureanhydrid in Reaktion bringt.

b) 3-Benzyl-isoborneol. Spaltet beim Erhitzen des obigen Gemisches mit Phthalsäureanhydrid, Ameisensäure oder Brenztraubensäure Wasser ab unter Bildung von „α-Benzylcamphen" (Bd. V, S. 575).

7. ***1.3.3-Trimethyl-2-o-tolyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), „tertiäres o-Tolyl-fenchol"*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem „tertiären Phenyl-fenchol" (S. 591) (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). — Flüssig. Kp_{14}: 175—177°. D_4^{15}: 1,0890. $[\alpha]_D^{18}$: +23,23°.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)-C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$$

8. ***1.3.3-Trimethyl-2-p-tolyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), „tertiäres p-Tolyl-fenchol"*** $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem „tertiären Phenyl-fenchol" (S. 591) (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). — Flüssig. Kp_{15}: 180—181°. D_4^{15}: 1,0272. $[\alpha]_D^{18}$: +16,30°.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$$

10. Oxy-dicyclohexyl-phenyl-methan, Dicyclohexyl-phenyl-carbinol

$C_{19}H_{28}O = C_6H_5\cdot C(C_6H_{11})_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäureäthylester durch 2 Mol.-Gew. Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (GODCHOT, *C. r.* **149**, 1138; *Bl.* [4] **7**, 960). — Krystallisiert aus Alkohol in Prismen, die die Zusammensetzung $2C_{19}H_{28}O + 3C_2H_6O$ haben und bei 55° schmelzen. Scheidet sich aus Benzol in benzolhaltigen, schnell verwitternden Krystallen ab, die bei 52° schmelzen. Krystallisiert aus Äther ohne Krystalläther in Prismen, die bei 77° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. — Gebt bei der Destillation, auch im Vakuum, unter Verlust von Wasser in Cyclohexyl-phenyl-cyclohexyliden-methan $C_6H_5\cdot C(:C_6H_{10})\cdot C_6H_{11}$ (Bd. V, S. 576) über. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei 0° eine Verbindung $C_{19}H_{26}O_4N_2$ oder $C_{19}H_{24}O_4N_2$. Wird durch konz. Schwefelsäure in der Kälte gelb, in der Wärme braun gefärbt.

11. Fungisterin $C_{25}H_{40}O$ (?) s. Syst. No. 4729 b.

12. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{44}O$.

Oxy-Verbindungen, welche vielleicht diese Zusammensetzung haben und zur Gruppe der pflanzlichen und tierischen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729 a bis c.

13. Brassicasterin $C_{28}H_{46}O$ (?) s. Syst. No. 4729 b.

14. Oxy-Verbindungen $C_{30}H_{50}O$.

1. ***α-Amyrin*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49}\cdot OH$. Zur Zusammensetzung vgl. VESTERBERG, *B.* **20**, 1243; **23**, 3187. *V.* An Zimtsäure gebunden im Antiarharz (WINDAUS, WELSCH, *Ar.* **246**, 504). Neben β-Amyrin in Elemiharzen verschiedener Herkunft, so im Manila-Elemiharz (V., *B.* **20**, 1242; **23**, 3186; TSCHIRCH, CREMER, *Ar.* **240**, 305; vgl. BURI, *J.* **1876**, 911; HESSE, *A.* **192**, 180), Yukatan-Elemiharz (TSCH., CR., *Ar.* **240**, 314), Kamerun-Elemiharz (TSCH., CR., *Ar.* **240**, 319), brasilianischen Protium-Elemiharz (TSCH., CR., *Ar.* **240**, 323), Carana-Elemiharz (TSCH., SAAL, *Ar.* **241**, 153), Caricari-Elemiharz (TSCH., REUTTER, *Ar.* **242**, 119), Colophonia-Elemiharz von Colophonia Mauritiana (TSCH., SAAL, *Ar.* **242**, 350), Tacamahaca-Elemiharz (TSCH., SAAL, *Ar.* **242**, 359). An Säuren gebunden in dem aus der Rinde von Ilex aquifolium bereiteten Vogelleim (PERSONNE, *Bl.* [2] **42**, 150; JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **147**, 862). In beträchtlicher Menge an Essigsäure gebunden im Bresk (Syst. No. 4745), neben Lupeol und β-Amyrin (COHEN, *Ar.* **245**, 241). — Trennung des α- und des β-Amyrins in Form der Acetate: VESTERBERG, *B.* **20**, 1243; in Form der Benzoate: TSCH., CR., *Ar.* **240**, 307.

Lange feine Nadeln. F: 181—181,5° (V., *B.* **23**, 3187), 186° (korr.) (COHEN, *R.* **28**, 391). Siedet oberhalb 350° (P.). Sublimiert unter 100 mm Druck bei 115° (P.). 1 Tl. löst sich bei 19—19,5° in 21,36 Tln. 98,3%igem Alkohol (V., *B.* **23**, 3187). $[\alpha]_D^{16,7}$: +91,59° (in Benzol; 3,839 g in 100 ccm Lösung) (V., *B.* **23**, 3187); $[\alpha]_D$: +82,3° (0,5469 g in 25 ccm Chloroform), +88,2° (0,5496 g in 25 ccm Benzol) (Co., *R.* **28**, 391). — Wird in Eisessig durch CrO_3 zu α-Amyron $C_{30}H_{48}O$ (Syst. No. 648) oxydiert (V., *B.* **24**, 3836; vgl. TSCH., SAAL, *Ar.* **242**, 361). Gibt in Petroläther mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 α-Amyrilen $C_{30}H_{48}$ (Bd. V, S. 576) (V., *B.* **20**, 1244). Gibt mit Chloroform und konz. Schwefelsäure eine der SALKOWSKYschen Cholesterinreaktion ähnliche Farbenreaktion (V., *B.* **20**, 1246).

Acetat, α-Amyrinacetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben β-Amyrinacetat beim Kochen von rohem Amyrin (Gemisch von α- und β-Amyrin) mit Essigsäureanhydrid; man krystallisiert das Gemisch der Acetate aus Ligroin um und trennt die nebeneinander krystallisierenden Acetate durch Schlemmen und Auslesen (VESTERBERG, *B.* **20**, 1243). Durch

Erhitzen von 1 Tl. α-Amyrin mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (COHEN, *R.* **28**, 392). — Blätter (aus Ligroin); Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (V., *B.* **23**, 3188), 224° bis 225° (korr.) (C.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leichter in Ligroin, CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$; ist im allgemeinen leichter löslich als das β-Amyrinacetat (V., *B.* **23**, 3188). $[\alpha]_D^{17,6}$: + 77° (in Benzol; 4,074 g in 100 ccm Lösung) (V., *B.* **23**, 3188). $[\alpha]_D$: + 76° (0,8300 g in 25 ccm Chloroform) (C.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig das Acetat des Oxy-α-amyrins (s. u.) (V., *B.* **24**, 3839). Liefert in CS_2 oder Chloroform mit Brom das Acetat des Brom-α-amyrins (s. u.) (V., *B.* **23**, 3189).

Verbindung $C_{30}H_{48}O_2 = C_{30}H_{47}O \cdot OH$ („Oxy-α-amyrin"). *B.* Das Acetat (s. u.) entsteht bei der Oxydation von α-Amyrinacetat (S. 593) in siedendem Eisessig mit Chromsäure; man verseift das Acetat durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (VESTERBERG, *B.* **24**, 3838, 3839). — Nadeln mit $2H_2O$. F: 207—208°. Wird bei 100° langsam wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D^{16,5}$: + 108,6° (in Benzol; 1,653 g wasserfreie Substanz in 100 ccm Lösung).

Acetat des „Oxy-α-amyrins" $C_{32}H_{50}O_3 = C_{30}H_{47}O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei „Oxy-α-amyrin". — Blätter (aus Eisessig), Tafeln (aus Benzol) (VESTERBERG, *B.* **24**, 3839). Krystallisiert im rhombischen System (BÄCKSTRÖM, *B.* **24**, 3839). F: 278° (V.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, etwas mehr löslich in warmem Eisessig, leicht löslich in warmem Benzol (V.).

Brom-α-amyrin $C_{30}H_{49}OBr = C_{30}H_{48}Br \cdot OH$. *B.* Man läßt eine Lösung von α-Amyrinacetat in CS_2 mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom einige Tage stehen, verdunstet dann bei gewöhnlicher Temperatur und kocht den Rückstand mit alkoh. Kalilauge (VESTERBERG, *B.* **23**, 3189). — Nadeln. F: 177—178°. Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D^{16,3}$: + 72,8° (in Benzol; 2,59 g in 100 ccm Lösung).

Acetat des Brom-α-amyrins $C_{32}H_{51}O_2Br = C_{30}H_{48}Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Tafeln oder Platten (aus Benzol). Schmilzt gegen 268° (VESTERBERG, *B.* **23**, 3189). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, schwer löslich in Wasser, Ligroin, ziemlich leicht in CS_2, Chloroform, Benzol.

2. ***β-Amyrin*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$. Zur Zusammensetzung vgl. VESTERBERG, *B.* **20**, 1243; **23**, 3187. *V.* Über das Vorkommen in Elemiharzen neben α-Amyrin s. bei diesem (S. 593). An Palmitinsäure gebunden im Wachse der Cocablätter (HESSE, *A.* **271**, 216). An Essigsäure gebunden im südafrikanischen „Euphorbia-Ruhher", neben anderen Produkten (COHEN, *Ar.* **246**, 515). An Essigsäure gebunden in der Balata (Syst. No. 4745) (TSCHIRCH, SCHERESCHEWSKI, *Ar.* **243**, 365; C., *A.* **245**, 245). An Essigsäure gebunden in beträchtlicher Menge im Bresk (Syst. No. 4745), neben Lupeol und α-Amyrin (C., *Ar.* **245**, 241). An Essigsäure gebunden im Milchsaft von Asclepias syrica (MAREK, *J. pr.* [2] **68**, 449; vgl. C., *Ar.* **245**, 244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (VESTERBERG, *B.* **20**, 1245; **23**, 3187), 197—197,5° (korr.) (C., *R.* **28**, 393). 1 Tl. löst sich bei 19—19,5° in 36,44 Tln. 98,3%igem Alkohol (V., *B.* **23**, 3187). Ziemlich löslich in Benzol, Äther, Eisessig und heißem Alkohol, weniger in Ligroin (V., *B.* **23**, 3187). $[\alpha]_D^{19,1}$: + 99,81° (in Benzol; 1,9055 g in 100 ccm Lösung) (V., *B.* **23**, 3188); $[\alpha]_D$: + 88,43° (0,5183 g in 25 ccm Chloroform), + 98,1° (0,4811 g in 25 ccm Benzol) (C., *R.* **28**, 393). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig das β-Amyron (Syst. No. 648) (V., *B.* **24**, 3837; vgl. TSCH., SAAL, *Ar.* **242**, 381). Liefert in Petroläther mit einem Mol.-Gew. PCl_5 β-Amyrilen $C_{30}H_{48}$ (Bd. V, S. 578) (V., *B.* **20**, 1244).

Acetat, β-Amyrinacetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* s. o. bei β-Amyrin. — *B.* Neben α-Amyrinacetat beim Kochen von rohem Amyrin (Gemisch von α- und β-Amyrin) mit Essigsäureanhydrid; man krystallisiert das Gemisch der Acetate aus Ligroin um und trennt die nebeneinander krystallisierenden Acetate durch Schlämmen und Auslesen (VESTERBERG, *B.* **20**, 1243). — Prismen (aus Ligroin); Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 230—231° (TSCHIRCH, SCHERESCHEWSKI, *Ar.* **243**, 365), 236° (V., *B.* **23**, 3188), 240—241° (korr.) (COHEN, *R.* **28**, 393). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leichter in Ligroin, noch leichter in Benzol und CS_2, am leichtesten in Chloroform; ist im allgemeinen schwerer löslich als das α-Amyrinacetat (V., *B.* **23**, 3188). $[\alpha]_D^{16,7}$: 78,6° (in Benzol; 4,151 g in 100 ccm Lösung) (V., *B.* **23**, 3188). $[\alpha]_D$: + 81,36° (0,5402 g in 25 ccm Chloroform) (C., *R.* **28**, 393).

Palmitat $C_{46}H_{80}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$. *V.* In den Cocablättern (HESSE, *A.* **217**, 216). — F: 75°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Ligroin. $[\alpha]_D^{15}$: + 54,5° (in Benzol; p = 2).

Brom-β-amyrin $C_{30}H_{49}OBr = C_{30}H_{48}Br \cdot OH$. *B.* Entsteht analog wie Brom-α-amyrin (s. o.). — Scheidet sich aus warmen Lösungen gallertartig aus. Die bei 98° getrocknete Verbindung schmilzt bei etwa 182—186° (VESTERBERG, *B.* **23**, 3190). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwerer in heißem Alkohol und Ligroin.

Acetat des Brom-β-amyrins $C_{32}H_{51}O_2Br = C_{30}H_{48}Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Ligroin). F: 238°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol und in heißem Ligroin (Unterschied von Brom-α-amyrin-acetat), schwer in Äther und Eisessig, sehr schwer in Alkohol (V., *B.* **23**, 3190).

3. ***Alkohol*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$ ***aus Balata.*** *V.* und *Darst.* Das Acetat dieses Alkohols (sog. „β-Balalban") findet sich neben β-Amyrinacetat (früher als „α-Balalban" bezeichnet) im alkohollöslichen Teil der Balata (Syst. No. 4745) (Tschirch, Schereschewski, *Ar.* **243**, 365; Cohen, *Ar.* **246**, 511). Man verseift das Acetat durch alkoh. Kalilauge (C., *Ar.* **246**, 512). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 115—116° (C.).

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Rhombenförmige Tafeln (aus Alkohol). F: 108—109° (T., Sch.), 111—112° (C., *Ar.* **246**, 511). Leicht löslich in 50%igem Alkohol (T., Sch.). $[\alpha]_D$: +57° (0,965 g gelöst in Chloroform zu 25 ccm) (C.).

4. ***Paltreubin*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$. *V.* In den Blättern von Palaquium Treubi neben anderen Produkten (Jungfleisch, Leroux, *C. r.* **142**, 1218; *Bl.* [4] **1**, 327). — *Darst.* Man behandelt die gepulverten Blätter mit verd. Natronlauge, wäscht aus, trocknet und extrahiert mit Toluol. Man konzentriert die Toluollösung im Vakuum bei ca. 100° und gießt sie dann in das doppelte Volum siedenden Alkohols. Es scheidet sich ein Kohlenwasserstoff aus, der durch Filtration entfernt wird. Die filtrierte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Wachs ab; man filtriert davon ab und destilliert aus dem Filtrat einen Teil des Alkohols ab. Beim Erkalten scheidet sich jetzt Wachs im Gemisch mit Paltreubin ab. Man zieht dieses Gemisch mit siedendem Alkohol aus, bis der Alkohol beim Erkalten kein Wachs mehr ausscheidet. Das rückständige Paltreubin wird durch Krystallisation aus siedendem Benzol gereinigt, bis es den Schmelzpunkt 260° zeigt (J., L., *Bl.* [4] **1**, 330). — Nadeln (aus Benzol). Krystallisiert im monoklinen System (Wyrubow, *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 331). F: 260°; sublimiert bei 230° in langen Prismen; löslich in Benzol und Toluol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln; ist optisch inaktiv (J., L., *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 331). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 175° (unter Isomerisation) die Acetate des α- und des β-Paltreubylalkohols (J., L., *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). — Die Chloroformlösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure braun (J., L., *C.* **1906** II, 520; *Bl.* [4] **1**, 336).

5. ***α-Paltreubylalkohol*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung seines Acetats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Jungfleisch, Leroux, *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). — Nadeln (aus Benzol). F: 190°. Optisch inaktiv.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Acetat des β-Paltreubylalkohols beim Erhitzen von Paltreubin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 175°; man trennt die beiden Acetate durch Behandeln des Gemisches mit Äther, in welchem das des α-Paltreubylalkohols leichter löslich ist (Jungfleisch, Leroux, *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). — Prismen (aus Benzol). Krystallisiert im monoklinen System (Wyrubow, *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). F: 235°; ist optisch inaktiv (J., L.).

6. ***β-Paltreubylalkohol*** $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$. *V.* Ist in der Rohgutta der Blätter von Palaquium gutta und P. borneense enthalten, dagegen nicht in der Rohgutta von P. Treubi (Jungfleisch, Leroux, *C. r.* **142**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 335). — *B.* Durch Verseifung seines Acetats (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (J., L., *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). — Nadeln (aus Benzol). F: 295°. Sublimiert bei 270—275° in prismatischen Nadeln. Schwer löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Acetat des α-Paltreubylalkohols durch Erhitzen von Paltreubin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 175°; man trennt die beiden Acetate durch Behandeln des Gemisches mit Äther, in welchem das des β-Paltreubylalkohols schwerer löslich ist (Jungfleisch, Leroux, *C. r.* **142**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 333). — Prismen (aus Benzol). Krystallisiert im monoklinen System (Wyrubow, *C. r.* **142**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 334). F: 290° (J., L.).

7. Oxy-Verbindungen, die vielleicht die Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O$ haben und in die Gruppe der pflanzlichen Sterine gehören, s. Syst. No. 4729 h.

15. Alkohol $C_{32}H_{54}O$ (?) aus dem Harz von Ficus rubiginosa und F. macrophylla s. Syst. No. 4743.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***1-Oxy-naphthalin, α-Naphthol, Naphthol-(1)*** $C_{10}H_8O$ = [Strukturformel: Naphthalin mit OH in Stellung 1].

Bildung, Darstellung.

α-Naphthol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkoble, ist daher im Steinkohlenteer enthalten (K. E. SCHULZE, *A.* **227**, 150). — Bei 5—10 Minuten langem Kochen von β-Benzal-propionsäure (Syst. No. 949) (FITTIG, H. ERDMANN, *A.* **227**, 245). Aus α-Brom-napbthalin durch Erhitzen mit Natronlauge auf 300° (DUSART, BARDY, *C. r.* **74**, 1051). Durch Verscbmelzen von α-naphthalinsulfonsauren Salzen mit Ätzalkalien (ELLER, *A.* **152**, 275; SCHAEFFER, *A.* **152**, 280; MAIKOPAR, Ж. **1**, 123; *Z.* **1869**, 215; *J.* **1869**, 490). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin-Salzen mit Wasser auf 200° (Höchster Farhw., D. R. P. 74879, 76595; *Frdl.* **3**, 422; **4**, 518). Aus α-Naphtbylamin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumnitratlösung (GRIESS, *J.* **1866**, 459). Beim Einleiten von trocknem Sauerstoff in die äther. Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 34). Aus 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1088) bei langem Kochen mit Wasser (R. SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2699), beim Erhitzen mit Disulfitlösung am Rückflußkühler (BUCHERER, *C.* **1902 II**, 990), sowie durch Erhitzen mit HI im geschlossenen Rohr auf 120—130° (SCHAEFFER, *A.* **152**, 293).

Technische Darstellung. Man erhitzt in einem gußeisernen Kessel trocknes α-naphthalinsulfonsaures Natrium mit der 3-fachen Menge Ätznatron so lange auf 300—320°, bis sich die Schmelze in 2 Schichten teilt, deren ohere das α-Naphtholnatrium enthält; man löst in Wasser, fällt das α-Napbthol mit Säure aus und destilliert es (vgl. *Frdl.* **1**, 7). — Man schmilzt 143 Tle. α-Naphthylamin in 1000 Tln. kochendem Wasser, fügt 110 Tle. Schwefelsäure von 66° Bé hinzu und erhitzt im verbleiten oder emaillierten Autoklaven bei 14 Atmosphären auf 200° (das so gewonnene α-Napbthol ist hesonders rein, d. h. frei von β-Naphthol) (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. [Berlin 1922], S. 108).

Physikalische Eigenschaften.

Monoklin prismatiscb (GROTH, *A.* **152**, 284; LEHMANN, *Z. Kr.* **6**, 587; *J.* **1882**, 369; NEGRI, *G.* **23 II**, 380; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 373). Riecht schwach phenolartig und schmeckt brennend; der Staub reizt stark zum Niesen (SCHAEFFER, *A.* **152**, 281). Scheint in zwei verschiedenen Modifikationen zu existieren, deren Umwandlungspunkt bei circa 48° liegt (BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3872). F: 94° (SCHAE.). Sublimiert in Nadeln (SCHAE.; MAIKOPAR, Ж. **1**, 124; *Z.* **1869**, 216; *J.* **1869**, 490). Kp: 278—280° (SCHAE.). Flüchtig mit Wasserdampf (SCHAE.). D_4 (fest): 1,224 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613); $D_4^{98,7}$: 1,09539 (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 85). Wenig löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkobol, Äther, Chloroform und Benzol (SCHÄ.). Löslich in verflüssigtem Ammoniak; gelh löslich in verflüssigtem SO_2 (CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 461, 480). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: PATERNÒ, *G.* **19**, 652; in Benzol: PA., AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 697; in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **42**, 629; in α-Naphthylamin: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11 II**, 191. $n_\alpha^{98,7}$: 1,61196; $n_D^{98,7}$: 1,62064; $n_\beta^{98,7}$: 1,64435 (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 85). Lichtbrechung der alkoh. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 342. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. Molekulare Verbrennungswärme hei konstantem Druck: 1188,5 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 513; *A. ch.* [7] **21**, 540). Kathodenluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1908 II**, 1406; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **18 II**, 363. Elektrisches Leitvermögen in Wasser: WALDEN, *B.* **24**, 2030, in flüssigem HBr: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. α-Naphthol, in fein verteiltem Zustande einem Strom trocknen Ammoniaks ausgesetzt, nimmt 1 Mol.-Gew. NH_3 auf (HANTZSCH, *B.* **40**, 3799). Geschwindigkeit der Absorption von (luftverdünntem) NH_3: HA., *Ph. Ch.* **48**, 312. Salzbildung mit NH_3 in Toluol: HA., *B.* **40**, 3798. Wärmetönung bei der Neutralisation von α-Naphthol durch Natron: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 203.

Chemisches Verhalten.

Einw. der Wärme und der Elektrizität. Beim mehrtägigen Erhitzen von α-Naphthol im geschlossenen Rohr auf 350—400° entstehen α-Dinaphthylenoxyd [Strukturformel: zwei Naphthalinkerne über O verbrückt] (Syst. No. 2376), Naphthalin u. a. Produkte (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 197). Zersetzung von Metall-α-naphtholaten durch Wärme s. S. 598—599. Verhalten von α-Napbthol gegen Teslaströme: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **28**, 724.

Oxydation. α-Naphthol brennt angezündet mit leuchtender, stark rußender Flamme (SCHAEFFER, *A.* **152**, 281). Durch längeres Kochen von α-Naphthol bei Luftzutritt entsteht α-Dinaphthylenoxyd (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 196). α-Naphthol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Eisenchlorid oxydiert α-Naphthol in wäßr. Lösung zu α-Dinaphthol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Syst. No. 569) (DIANIN, Ж. **6**, 183; *B.* **6**, 1252; JULIUS, *Ch. I.* **10**, 98). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit 3 Tln. Bleioxyd bildet sich α-Dinaphthylenoxyd (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 134). Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf α-Naphthol s. unten. Bei der Behandlung von α-Naphthol mit CrO_3 in Eisessig wird neben einem nicht näher untersuchten Produkt wenig α-Naphthochinon gebildet (MILLER, *B.* **14**, 1602). α-Naphthol wird durch Einw. alkal. Permanganatlösung unter Kühlung zu Phthalonsäure $C_6H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1336) und der Säure $C_{20}H_{14}O_8$ (?) (S. 605) oxydiert (HENRIQUES, *B.* **21**, 1608, 1614); säuert man nach Beendigung der Oxydation in alkal. Lösung und Abfiltrieren des gebildeten Braunsteines an und oxydiert die zum Sieden erhitzte saure Lösung hierauf mit Braunstein weiter, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute Phthalsäure (HENR.). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Alkalien (mit schmelzenden Alkalien oder mit Alkalilaugen unter Druck) und Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Mangansuperoxyd oberhalb 200°, entstehen Phthalsäure, Benzoesäure, sowie zu diesen oxydierbare Zwischenprodukte (Basler chem. Fabr., D. R. P. 138790; 139956; *C.* **1903 I**, 546, 857).

Reduktion. α-Naphthol wird von Natrium und Amylalkohol zu ar. Tetrahydro-α-naphthol (S. 578) reduziert (BAMBERGER, BORDT, *B.* **23**, 215; JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 897). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unterhalb 200° in geringer Menge ein Dekahydro-α-naphthol vom Schmelzpunkt 62° (S. 67) (LEROUX, *C. r.* **141**, 953; *A. ch.* [8] **21**, 484); geht bei der Reduktion durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 bei 230° teilweise in ein Dekahydro-α-naphthol vom Schmelzpunkt 57–59° (S. 67) über (IPATJEW, *B.* **40**, 1286, 1288; Ж. **39**, 701; *C.* **1907** II, 2036).

Halogenierung. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, eisessigsaure α-Naphthollösung entstehen 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin (CLEVE, *B.* **21**, 891), ein Trichlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CCl_2\\ \quad\ \ |\\ CCl:CH\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\ \cdot CCl\\ \quad\ \ ||\\ CCl_2\cdot CH\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 648) und 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 644) (ZINCKE, *B.* **21**, 1035, 1037, 1044, 1048). Läßt man auf Alkali·α-naphtholatlösung die ca. molekulare Menge Hypochloritlösung einwirken, so erhält man 2-Chlor-1-oxy-naphthalin (KALLE & Co., D. R. P. 167458; *C.* **1906** I, 1067; vgl. BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 380). Beim Kochen von α-Naphthol mit $KClO_3$ und Salzsäure wird 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674) gebildet (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 301). — Durch Einw. von Brom auf α-Naphthol in Eisessig (BIEDERMANN, *B.* **6**, 1119; MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 395; DAHMER, *A.* **333**, 367) oder in CS_2 (FITTIG, H. ERDMANN, *A.* **227**, 244) entsteht 2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin. Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf α-Naphthol erhielt BLÜMLEIN (*B.* **17**, 2486) eine unbeständige 6 Bromatome enthaltende Verbindung ($C_{10}H_5Br_2\cdot OH + 4Br$ oder $C_{10}H_3Br_4\cdot OH + 2Br$) [F: 153° (Zers.)]. Trägt man α-Naphthol bei 0° in die 15-fache, mit etwas Aluminium versetzte Brommenge ein, so resultiert 2.3.4.6.7-Pentabrom-1-oxy-naphthalin (BLÜ.; vgl. BRÜCK, *B.* **34**, 2741). Beim Erhitzen von α-Naphthol in Gegenwart der doppelten Menge Jod und von viel Wasser mit der 7-fachen Menge Brom entsteht 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1065). — 1 Mol.-Gew. α-Naphthol verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung 4,19 At.-Gew. Jod (ORLOW, Ж. **38**, 1205; *C.* **1907** I, 1194).

Nitrosierung und Nitrierung. Flüssige salpetrige Säure wirkt auf α-Naphthol mit explosionsartiger Heftigkeit ein (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3245). Fügt man zu der mit Kaliumnitrit versetzten Lösung von α-Naphthol in Alkali verdünnte Schwefelsäure (FUCHS, *B.* **8**, 626) oder setzt man die Lösung von α-Naphthol in Alkali zu einer Nitrosylsulfatlösung (ILJINSKI, *B.* **17**, 2587) oder kocht man α-Naphthol in alkoh. Lösung mit $ZnCl_2$ und wäßr. $NaNO_2$-Lösung (HENRIQUES, IL., *B.* **18**, 706; vgl. KÖHLER, D. R. P. 25469; *Frdl.* **1**, 335), so erhält man Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (β-Nitroso-α-naphthol) und — in kleinerer Menge — Naphthochinon-(1.4)-monoxim (α-Nitroso-α-naphthol) (Syst. No. 674). Leitet man die aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelten nitrosen Gase (ungetrocknet) in die ätherische, gekühlte Lösung von α-Naphthol ein, so entsteht 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3245). Eine direkte Nitrierung des α-Naphthols selbst durch Salpetersäure gelingt nicht (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 299; vgl. BENDER, *B.* **22**, 994). Behandelt man α-Naphthol mit Diacetyl-orthosalpetersäure unter Kühlung, so bildet sich als Hauptprodukt 2-Nitro-1-oxy-naphthalin, daneben α-Naphthochinon (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109).

Einwirkung von Schwefel, von Schwefelchlorür und von Schwefelsäure. Einw. von Schwefel, mit und ohne Zusatz von Bleiglätte, auf α-Naphthol in der Hitze: DAHL & Co., D. R. P. 35788; *Frdl.* **1**, 537. Bei Einw. von S_2Cl_2 auf α-Naphthol, gelöst in wenig Benzol, bei 0° entsteht Bis-[α-oxy-naphthyl]-trisulfid $S_3(C_{10}H_6\cdot OH)_2$ (Syst. No. 562) (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3368). Bei der Sulfurierung des α-Naphthols können sich bilden 1-Oxy-

naphthalin-sulfonsäure-(2) und -(4), 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) und -(2.7) und 1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.7) (Syst. No. 1556) (BENDER, *B.* **22**, 993). Erwärmt man α-Naphthol mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure kurze Zeit — bis zur Lösung — auf 60—70°, so erhält man 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1457) und 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (vgl. HOLDERMANN, *B.* **39**, 1255). Mercurosulfat ist ohne Einfluß auf dieses Resultat (HOLD.). 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) und -(4) entstehen auch, wenn man auf α-Naphthol die gleiche Menge konz. Schwefelsäure, verdünnt mit dem halben Gewicht Eisessig, bei ca. 50° einwirken läßt (CONRAD, W. FISCHER, *A.* **273**, 107; vgl. FR., TAU.). Sie bilden sich ferner durch Behandlung von α-Naphthol mit schwach rauchender Schwefelsäure oder reinem Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte (Verein chem. Fabr. Mannheim, D. R. P. 26012; *Frdl.* **1**, 391). Läßt man auf α-Naphthol etwa die doppelte Menge konz. Schwefelsäure kurze Zeit bei gelinder Wärme (50° bis Wasserbadtemperatur) einwirken, so entsteht neben 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (vgl. SCHAEFFER, *A.* **152**, 293; CLAUS, OEHLER, *B.* **15**, 312 Anm. 1) hauptsächlich 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) (Co., W. FI.; vgl. BENDER, *B.* **22**, 999). Erhitzt man α-Naphthol längere Zeit mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—110°, so erhält man ein 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) enthaltendes Sulfurierungsprodukt (VIGNON & Co., D. R. P. 32291; *Frdl.* **1**, 393; vgl. BE.; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins, welche für die Technik Interesse besitzen [Berlin 1896], S. 52, 53; FR., TAU.). Bei weitgehender Sulfurierung, am besten mit stark rauchender Schwefelsäure unter 100°, wird vorwiegend 1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.7) erhalten (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 10785; *Frdl.* **1**, 328; vgl. BE.; FR., TAU.). Einw. von siedender Schwefelsäure (D: 1,40) s. S. 599.

Einwirkung von Ammoniak usw. Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Natriumamid und Naphthalin auf 190° entsteht 1-Oxy-5-amino-naphthalin; bei höherer Temperatur bildet sich vorzugsweise 1.5-Diamino-naphthalin (SACHS, D. R. P. 181333; *C.* **1907** I, 1651; *B.* **39**, 3021). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit trocknem Ammoniak bilden sich α-Naphthylamin und α.α-Dinaphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 411; vgl. GRAEBE, *B.* **13**, 1850; MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2343). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit der 4-fachen Menge wasserhaltigem Calciumchlorid-Ammoniak auf 270° entsteht reichlich α-Naphthylamin (MERZ, WEITH, BENZ, *B.* **14**, 2344; BENZ, *B.* **16**, 14, 21). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit der 4-fachen Menge Zinkchlorid-Ammoniak auf 260° erhält man dagegen hauptsächlich α.α-Dinaphthylamin (MERZ, WEITH, BENZ; BENZ). Durch mehrstündiges Erhitzen von α-Naphthol mit überschüssigem Ammoniumformiat (Natriumformiat + Salmiak) auf 250° wird (unter Entwicklung von Kohlenoxyd) vornehmlich α-Naphthylamin gebildet (CALM, *B.* **15**, 616). Erhitzt man α-Naphthol mit überschüssigem Ammoniumacetat auf 270° bis 280°, so erhält man vorwiegend α-Acetnaphthalid neben wenig α.α-Dinaphthylamin und Spuren von α-Naphthylamin; bei Anwendung von weniger Ammoniumacetat nimmt die Bildung von α.α-Dinaphthylamin zu (ME., WE., CALM, *B.* **14**, 2344; CALM). Auch durch Erhitzen von α-Naphthol mit fertigem Acetamid im Überschuß auf 270° läßt sich die Überführung in viel α-Naphthylamin neben nur wenig α.α-Dinaphthylamin bewerkstelligen (CALM). Umwandlung von α-Naphthol in α-Naphthylamin durch Erhitzen mit Ammoniumsulfit und Ammoniak in Wasser: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 349; BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 65, 66. — Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Hydrazinhydrat auf 160° entsteht α-Naphthylhydrazin (Syst. No. 2074) (L. HOFFMANN, *B.* **31**, 2909); schon bei 100° verläuft diese Reaktion bei Gegenwart von Hydrazinsulfit (und Alkohol) (FRANZEN, *B.* **38**, 267).

Einwirkung von Phosphor und seinen Halogeniden. α-Naphthol liefert beim Erhitzen mit Phosphor α-Dinaphthylenoxyd und Naphthalin (WICHELHAUS, *B.* **36**, 2943; **38**, 1725). — Bei längerem gelinden Erwärmen von 60 g α-Naphthol mit 200 g PCl_3 entsteht Phosphorigsäure-α-naphthylester-dichlorid $C_{10}H_7 \cdot O \cdot PCl_2$ (KUNZ, *B.* **27**, 2560). Erwärmt man α-Naphthol mit PCl_5 auf Temperaturen unter 100° (CLAUS, OEHLER, *B.* **15**, 312 Anm. 2) und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Kalilauge, so erhält man Phosphorsäure-tri-α-naphthylester (SCHAEFFER, *A.* **152**, 289). Mit PCl_5 bei 150° liefert α-Naphthol α-Chlor-naphthalin (CLAUS, OEH.). Über die Reaktion mit PCl_5 vgl. auch AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 146. Bei langem Erhitzen gleichmolekularer Mengen von α-Naphthol und $POCl_3$ entsteht Phosphorsäure-α-naphthylester-dichlorid neben (wenig) Phosphorsäure-di-α-naphthylester-chlorid und Phosphorsäure-tri-α-naphthylester (KUNZ). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ mit etwa 3 Mol.-Gew. α-Naphthol bildet sich Phosphorsäure-tri-α-naphthylester (HEIM, *B.* **16**, 1769), desgl. beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. α-Naphthol, gelöst in Alkalilauge, mit etwa 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2380).

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf α-Naphthol. $SiCl_4$ liefert beim Erhitzen mit überschüssigem α-Naphthol Orthokieselsäure-tetra-α-naphthylester (HERTKORN, *B.* **16**, 1696). Analog reagiert $TiCl_4$ (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 499). Aus α-Naphthol und Borsäure-essigsäure-anhydrid gewinnt man Borsäure-tri-α-naphthylester (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2223). Aluminium-α-naphtholat, erhalten durch Einw. von Al unter Zusatz von Jod auf α-Naphthol, gibt bei der Destillation Naphthalin, β.β-Dinaphthyl und andere

Produkte (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 16). Die trockne Destillation von Calcium-α-naphtholat liefert neben α-Naphthol, α-Dinaphthylenoxyd und Naphthalin (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1121). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 180—200° entstehen α.α-Dinaphthyläther und wenig α-Dinaphthylenoxyd (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 195). Auch beim Einleiten von HCl in siedendes α-Naphthol erhält man α.α-Dinaphthyläther und α-Dinaphthylenoxyd (MERZ, WEITH; vgl. GRAEBE, *A.* **209**, 150); Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,40) führt α-Naphthol zum Teil in α.α-Dinaphthyläther über (GRAEBE).

Beispiele für die Einwirkung halogenierter Kohlenwasserstoffe. Behandelt man Kalium-α-naphtholat bei ca. 280° mit Methylchlorid, so entsteht Methyl-α-naphthyläther (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 107); dieser bildet sich auch beim Erwärmen von α-Naphthol mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol (STAEDEL, *A.* **217**, 42). Durch Erwärmen von α-Naphthol mit Äthylbromid (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3172) oder Äthyljodid (SCHAEFFER, *A.* **152**, 286), KOH und Alkohol entsteht Äthyl-α-naphthyl-äther. Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Ätzkali, Brombenzol und etwas Kupfer auf 200—230° gewinnt man Phenyl-α-naphthyläther (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 90). Die Einw. von Benzylchlorid auf die Lösung von α-Naphthol in wäßr.-alkoh. Kalilauge führt zu (nicht rein isoliertem) Benzyl-α-naphthyläther (STAEDEL, *A.* **217**, 48). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Benzylchlorid und Zink in Benzollösung entsteht x-Benzyl-naphthol-(1) (Syst. No. 542) (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 470). Aus Kalium-α-naphtholat und α-Brom-naphthalin erhält man beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Kupfer auf 225° α.α-Dinaphthyläther (ULL., SPO.). — Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylidenchlorid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthol und 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol oder 2 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° bildet sich Äthyliden-di-α-naphthyläther (FOSSE, *C. r.* **130**, 727; *Bl.* [3] **23**, 516). Natrium-α-naphtholat gibt beim Erhitzen mit Äthylenbromid in Alkohol Äthylenglykol-di-α-naphthyläther (KOELLE, *B.* **13**, 1956). α-Naphthol liefert beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid Diphenyl-bis-[α-oxy-naphthyl]-methan (Syst. No. 573) (CLOUGH, *Soc.* **89**, 773; SHRIMPTON, *Chem. N.* **94**, 13). Beim Erwärmen von Benzophenonchlorid mit α-Naphthol in Petrolätherlösung oder mit Natrium-α-naphtholat in Alkohol erhält man Anhydro-diphenyl-[α-oxy-naphthyl]-carbinol $(C_6H_5)_2C:C_{10}H_6:O$ (Syst. No. 660) (CL.; vgl. SHR.). — Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. α-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid und Behandeln des Produktes mit Natronlauge erhält man das Anhydrid des α-Naphtholbenzeins $[(HO\cdot C_{10}H_6)_2C(C_6H_5)-]_2O$ oder $[HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6-]_2O$ (Syst. No. 588) (DOEBNER, *A.* **257**, 58).

Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf α-Naphthol bei Gegenwart von Natron und Salmiak entstehen α-Naphthochinon-monoanil (Syst. No. 1604) und Anilino-naphthochinon-monoanil (Syst. No. 1674) (H. EULER, *B.* **39**, 1037; A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1042).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Beim Erhitzen von α-Naphthol mit absol. Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 125°, zweckmäßig unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule, erhält man Methyl-α-naphthyl-äther (GATTERMANN, *A.* **244**, 72). Eben dieser entsteht, wenn man eine Lösung von α-Naphthol in 4 Tln. Methylalkohol mit auf 140—145° erhitzter β-Naphthalinsulfosäure zusammenbringt (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). α-Naphthol wird durch Alkohol und konz. Salzsäure bei 150° im geschlossenen Rohr in Äthyl-α-naphthyl-äther übergeführt (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1428), desgl. durch Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf 140° (HENRIQUES; s. GA., *A.* **244**, 72) sowie durch Erhitzen mit konz. Kalilauge und Kaliumäthylsulfat im geschlossenen Rohr auf 150° (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3173). Beim Kochen von α-Naphthol mit Acetonchloroform, Aceton und Ätznatron (LINK, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105), sowie beim Erwärmen mit Chloroform, Aceton und NaOH (LINK; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 585; *G.* **36** II, 336) entsteht α-[α-Naphthoxy]-isobuttersäure. Über die Einw. von α-Naphthol auf Phenol und Bleioxyd in der Hitze vgl.: GRAEBE, v. ARX, *A.* **209**, 141; HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 573, 576. Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Glycerin und entwässertem Natriumacetat auf 200—210° im Leuchtgasstrom erhält man Glycerin-mono-α-naphthyläther (ZIVKOVIĆ, *M.* **29**, 956).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. α-Naphthol gibt mit Formaldehydlösung und K_2CO_3 beim Erwärmen eine Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$ (s. S. 605) (BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3786). Über Einw. von Formaldehyd auf α-Naphthol in Essigsäure in Gegenwart von HCl s. ABEL, *B.* **25**, 3484. Über Einw. von Formaldehyd auf α-Naphthol in Gegenwart von Natriumsulfit s. BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97. Läßt man Formaldehyd auf α-Naphthol, gelöst in Alkali, in Gegenwart von Nitrobenzolsulfonsäure und Gußeisenspänen (Bildung von Hydroxylaminobenzolsulfonsäure) einige Stunden einwirken, versetzt die Lösung mit Natriumacetat, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt Salzsäure hinzu, so resultiert 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *Frdl.* **5**, 111; *C.* **1900** I, 523). Reaktion zwischen α-Naphthol, Formaldehyd und Piperidin s. S. 603. Natrium-α-naphtholat setzt sich mit Chlordimethyläther zu Methoxymethyl-α-naphthyl-

äther um (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1196; *C.* **1903** I, 716). Bei der Einw. von HCl auf ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. α-Naphthol entsteht Äthyliden-di-α-naphthol $CH_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 569) (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3010; vgl. CLAISEN, *B.* **19**, 3318). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthol, Chloracetal und absolut-alkoh. Natriumäthylatlösung auf 160—170° gewinnt man α-Naphthoxy-acetaldehyd-diäthylacetal (STOERMER, *B.* **30**, 1703; vgl. HESSE, *B.* **30**, 1439). Bei 8- bis 10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthol, Chloracetal und von Kali, gelöst in der 10-fachen Menge absol. Alkohols, auf 200° entsteht α-Naphthofuran (Syst. No. 2370) (HESSE, *B.* **31**, 601 Anm.; vgl. H., *B.* **30**, 1438). 3 Mol.-Gew. α-Naphthol setzen sich mit 1 Mol.-Gew. α.β-Dichlor-diäthyläther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ um unter Bildung von Äthylchlorid, HCl und α.α.β-Tris-[α-oxy-naphthyl]-äthan $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 588) (J. WISLICENUS, ZWANZIGER, *A.* **243**, 165). — Erwärmt man 2 Mol.-Gew. α-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat in Eisessig in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erhält man Trichloräthyliden-di-α-naphthol (Syst. No. 569) (RUSSANOW, Ж. **23**, 218; *B.* **25** Ref., 333); nimmt man die Kondensation mit sehr viel Schwefelsäuremonohydrat vor, so entsteht ms-Trichlormethyl-dinaphthopyran (Syst. No. 2376) (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 68). Beim Erwärmen von α-Naphthol und Aceton mit Eisessig und HCl (D: 1,19) auf 80—100° bildet sich ms-Dimethyl-dinaphthopyran (DIANIN, Ж. **23**, 603; *B.* **25** Ref., 336). Über die Einw. von Aceton und Chloroform auf α-Naphthol s. bei Reaktion mit Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_3$ S. 599. Chloraceton setzt sich mit Natrium-α-naphtholat zu α-Naphthoxyaceton um (STOERMER, *A.* **312**, 313). Über Kondensation von α-Naphthol mit Benzaldehyd vgl. CLAISEN, *B.* **19**, 3317. Leitet man in ein Gemisch von Benzophenon, α-Naphthol und $ZnCl_2$ bei 150° eine halbe Stunde lang HCl ein und erhitzt weiter 3 Stdn. auf 150—160°, so erhält man ms-Diphenyl-dinaphthopyran (CLOUGH, *Soc.* **89**, 775). Chinon gibt mit 1 und 2 Mol.-Gew. α-Naphthol Additionsprodukte (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1152). α-Naphthochinon gibt mit α-Naphthol ein Additionsprodukt $C_{10}H_7 \cdot OH + C_{10}H_6O_2$ (K. H. MEYER). α-Naphthochinon kondensiert sich mit α-Naphthol beim Erwärmen mit Eisessig und etwas verd. Schwefelsäure zu 1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin (Syst. No. 583) (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566; vgl. FRIED., BLU., D. R. P. 96565; *C.* **1898** II, 156). β-Naphthochinon liefert unter denselben Bedingungen 1.2-Dioxy-4-α-naphthoxy-naphthalin (BLU., FRIED.; vgl. FRIED., BLU.).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Einw. von Ammoniumformiat auf α-Naphthol s. S. 598. Durch Einleiten von HCl in die mit $ZnCl_2$ versetzte absolut-ätherische Lösung von α-Naphthol und Blausäure und nachfolgende Zersetzung des ausgeschiedenen salzsauren Aldimids mit siedendem Wasser erhält man 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 284; vgl. G., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Eisessig auf 240° entsteht α-Naphthylacetat (GRAEBE, *A.* **209**, 151). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 223. Bei der Einw. von Schwefelsäure auf α-Naphthol in Eisessig entsteht neben einer Naphtholsulfonsäure 2-Acetyl-naphthol-(1) (Syst. No. 751) (WITT, *B.* **21**, 321), das sich auch beim Erhitzen von α-Naphthol mit Eisessig und $ZnCl_2$ bildet (WITT; FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1946; vgl. G. ULLMANN, *B.* **30**, 1466). Einw. von Ammoniumacetat auf α-Naphthol s. S. 598. Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* **208**, 247 Anm.) oder durch Behandlung desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **10**, 491) erhält man α-Naphthylacetat. Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäureanhydrid: DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 345; *J.* **1895**, 393. β-Acetochlor-d-galaktose (Bd. II, S. 165) gibt mit α-Naphthol und KOH in absolut-alkoholischer Lösung [α-Naphthyl]-d-galaktosid (RYAN, MILLS, *Soc.* **79**, 705). Verhalten von α-Naphthol gegen Diacetyl-orthosalpetersäure s. bei Nitrierung S. 597. Reaktion mit Borsäure-essigsäure-anhydrid s. S. 598. Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Acetylchlorid im Wasserbade entsteht α-Naphthylacetat (SCHAEFFER, *A.* **152**, 287). Einw. von Acetamid auf α-Naphthol s. S. 598. Chloressigsäure liefert mit α-Naphthol bei Behandlung mit $POCl_3$ α-Naphthyl-chloracetat (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1470). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen α-Naphthol und Chloressigsäure mit 35%iger Kalilauge erhält man α-Naphthoxyessigsäure (SPICA, *G.* **16**, 438). Kalium-α-naphtholat setzt sich mit Chloracetamid zu α-Naphthoxyacetamid um (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Dichloressigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung und nachfolgende Verseifung bildet sich α.α-Dinaphthoxyessigsäure (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2798). Beim Erhitzen von Natrium-α-naphtholat mit α-Brom-propionsäureäthylester in Xylol entsteht α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1387). Natrium-α-naphtholat setzt sich mit α-Brom-propionylbromid in siedendem Benzol zu α-Brom-propionsäure-α-naphthylester um (BISCHOFF, *B.* **39**, 3847). Durch Erwärmen von α-Naphthol mit Benzoylchlorid (MAIKOPAR, Ж. **1**, 124; *Z.* **1869**, 216) oder durch Schütteln

der Lösung von α-Naphthol in Natronlauge mit Benzoylchlorid (AUTHENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 748) wird α-Naphthylbenzoat gebildet. Durch Erhitzen gleichmolekularer Mengen Natrium-α-naphtholat und Phenylpropiolsäureäthylester in Toluol erhält man β-[α-Naphthoxy]-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1081) (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 989). — Beim Kochen von α-Naphthol mit entwässerter Oxalsäure in Eisessiglösung bildet sich eine Verbindung $2C_{10}H_7\cdot OH + C_2H_2O_4$ (S. 605), welche vielleicht als Orthooxalsäure-di-α-naphthylester $C_{10}H_7\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$ aufzufassen ist (STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1742; vgl. BISCHOFF, V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3447). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit entwässerter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure entsteht neben einem amorphen Körper eine Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ (S. 606) (HOENIG, *M.* **1**, 251; vgl. GRABOWSKI, *B.* **4**, 725). α-Naphthol gibt beim Erwärmen mit Succinylchlorid auf 100° Bernsteinsäure-di-α-naphthylester (BISCHOFF, V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4081). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthol und mit $ZnCl_2$ auf 160° erhält man die Verbindungen $CH\langle{}^{CH-C(C_{10}H_6\cdot OH)_2}_{CO-O}$ (Syst. No. 2542) und $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (?) (Syst. No. 1417) (BURCKHARDT, *B.* **18**, 2867). Die Umsetzung von Natrium-α-naphtholat mit Chlorfumarsäurediäthylester liefert Bisnaphtharonyliden

[Formel: O, CO, C:C, O, CO]

(Syst. No. 2775), Naphtharonylidenessigsäureäthylester (Syst. No. 2619) und α-Naphthoxyfumarsäure-diäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 423; **83**, 1130). Beim Kochen von α-Naphthol mit Phthalsäureanhydrid entsteht die alkaliunlösliche Verbindung der Formel I (Syst. No. 2757) (BAEYER, GRABOWSKI, *B.* **4**, 661; R. MEYER, *B.* **26**, 207). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Phthalsäureanhydrid, Borsäure und 92°/₀iger Schwefelsäure auf ca. 130° erhält man 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Formel II) (Syst. No. 1420), mit Borsäure und 97°/₀-iger Schwefelsäure bei 160—165°

I. [Formel: O, CO, C_6H_4, C, O]   II. [Formel: CO, CO_2H, OH]   III. [Formel: CO, CO, OH]

9-Oxy-naphthacenchinon (Formel III) (Syst. No. 784) (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 549, 553; D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085). Durch Erwärmen von α-Naphthol mit Phthalylchlorid auf dem Wasserbade bildet sich neben einem alkaliunlöslichen Anteil das alkalilösliche α-Naphtholphthalein $C_6H_4\langle{}^{C(C_{10}H_6\cdot OH)_2}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2545) (GRAB., *B.* **4**, 725; vgl. R. MEYER, *B.* **24**, 1415).

Durch Einw. von CO_2 auf α-Naphthol und Natrium entsteht 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1088) (ELLER, *A.* **152**, 277; SCHAEFFER, *A.* **152**, 291). Vorteilhaft erhält man diese Säure durch Behandlung von Natrium-α-naphtholat mit CO_2 bei 120—145° unter Druck (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2699; SCHMITT, D. R. P. 31240; *Frdl.* **1**, 235; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38052; *Frdl.* **1**, 236). Sie bildet sich auch glatt durch Leiten von CO_2 in eine über Natrium siedende Lösung von α-Naphthol in Toluol (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). Mit Chlorameisensäureäthylester setzt sich Kalium-α-naphtholat zu Kohlensäure-äthylester-α-naphthylester um (BENDER, *B.* **13**, 702). Phosgen reagiert mit α-Naphthol in wäßr.-alkal. Lösung unter Bildung von Kohlensäure-di-α-naphthylester (REVERDIN, *B.* **27**, 3459; Höchster Farbw., D. R. P. 80888; *Frdl.* **4**, 523). α-Naphthol liefert mit Carbamidsäurechlorid Carbamidsäure-α-naphthylester (GATTERMANN, *A.* **244**, 43). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit K_2CS_3 auf 130° oder von Kalium-α-naphtholat mit Schwefelkohlenstoff im Wasserbade oder von α-Naphthol mit Kaliumxanthogenat und wenig absol. Alkohol im Wasserbade entsteht 1-Oxy-naphthalin-dithiocarbonsäure-(2) (Syst. No. 1088) (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **15**, 610). Erwärmt man α-Naphthol mit Kaliumsulfidlösung und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so erhält man das Disulfid dieser Säure $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 418). Aus Salicylsäure und α-Naphthol oder ihren Natriumsalzen entsteht bei Behandlung mit $POCl_3$, PCl_3 oder PCl_5 usw. Salicylsäure-α-naphthylester (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 136). Die Destillation von α-Naphthol und Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid führt zum Benzo-naphtho-pyron der Formel I auf S. 602 (Syst. No. 2470) (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1644). Durch Kondensation von Benzilsäure mit α-Naphthol bei Einw. von $SnCl_4$ in siedendem Benzol erhält man das Lacton der Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-essigsäure (Formel II, S. 602) (Syst. No. 2473) (GEIPERT, *B.* **37**, 671). Bei ½-stdg. Erhitzen von α-Naphthol mit Äpfelsäure und konz. Schwefelsäure entsteht das Benzocumarin der Formel III auf S. 602 (Syst. No. 2467) (BARTSCH, *B.* **36**, 1966). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Gallussäure und $ZnCl_2$

auf 145° gelangt man zu [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[α-oxy-naphthyl]-keton (Syst. No. 831) (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 313; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50450; *Frdl.* **2**, 483; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483).

Mit Acetessigester kondensiert sich α-Naphthol mittels konz. Schwefelsäure zum Methyl-benzocumarin der Formel IV (Syst. No. 2467) (BARTSCH, *B.* **36**, 1967). Durch Einw. von Natrium-α-naphtholat auf α-Chlor-acetessigester wird α-[α-Naphthoxy]-acetessigester gebildet, der bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in den Methyl-benzocumaron-carbonsäure-äthylester der Formel V (Syst. No. 2580) übergeht (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* **19**, 1302, 1303).

I. (CO, O) II. ($C(C_6H_5)_2$, O, CO) III. (CH=CH, O, CO)

IV. (CH_3, C=CH, O, CO) V. (CH_3, C, $C·CO_2·C_2H_5$, O) VI. $C_6H_4<^{CO}_{CH}>O$, $C_{10}H_6·OH$

VII. ($CO_2·C_2H_5$, C=CH, O, CO)

α-Naphthol kondensiert sich mit Phthalaldehydsäure bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure zum [α-Oxy-naphthyl]-phthalid, Formel VI (Syst. No. 2517) (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2802). Bei Behandlung von α-Naphthol und Oxalessigester mit konz Schwefelsäure bei 0° entsteht der Benzocumarin-carbonsäureäthylester der Formel VII (Syst. No. 2619) (BARTSCH, *B.* **36**, 1968).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. α-Naphthol gibt beim Erhitzen mit Methylamin Methyl-α-naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412). Liefert beim Erhitzen mit Anilin oder salzsaurem Anilin oder vorteilhaft mit Anilin und Calciumchlorid Phenyl-α-naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf.; MERZ, WEITH, E. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 2344; E. FR., *B.* **16**, 2077, 2085). Läßt man äquimolekulare Mengen Benzalanilin und α-Naphthol, gelöst in wenig Benzol mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken, so entsteht — besonders schnell nach Zusatz von etwas Piperidin — 1-Oxy-2-[α-anilino-benzyl]-naphthalin (Syst. No. 1862) (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 306; vgl. BETTI, *G.* **31** II, 192). MAYER (*C. r.* **136**, 1612) erhielt bei der Kondensation von Benzalanilin mit α-Naphthol in Eisessig das Triphenylnaphthometoxazin-dihydrid, Formel I, S. 603 (Syst. No. 4205). Letzteres entsteht auch durch Zusammenwirken von α-Naphthol, Benzaldehyd und Anilin in Alkohol (BETTI, *G.* **31** II, 211). α-Naphthol vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu Carbanilsäure-α-naphthylester (Syst. No. 1625) (LEUCKART, M. SCHMIDT, *B.* **18**, 2340; *J. pr.* [2] **41**, 320; SNAPE, *B.* **18**, 2431). p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert sich mit α-Naphthol in alkal. Lösung, namentlich bei anfänglichem Zusatz von Zinkstaub oder Glykose, zu α-Naphtholblau

(O, $N·C_6H_4·N(CH_3)_2$)

(Syst. No. 1769) (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283; vgl. MÖHLAU, *B.* **19**, 2851). Durch Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit α-Naphthol und Methylenchlorid auf 250—260° erhält man das Dimethyl-benzoacridin (Dimethyl-naphthacridin), Formel II, S. 603 (Syst. No. 3091) (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1935). Analog reagieren p-Xylidin und asymm. o-Xylidin mit α-Naphthol und Methylenchlorid (SEN., COM., *Soc.* **91**, 1937; **95**, 1627). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit α-Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412) oder mit α-Naphthylamin und Calciumchlorid, das zweckmäßig noch etwas Wasser enthält, auf 260° (BENZ, *B.* **16**, 17) wird α.α-Dinaphthylamin gebildet. Beim Erhitzen von α-Naphthol, α-Naphthylamin und Benzaldehyd entsteht das ms-Phenyl-dibenzo-acridin, Formel III, S. 603 (Syst. No. 3098) (SEN., AUSTIN, *Soc.* **89**, 1395). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit β-Naphthylamin und Polyoxymethylen bildet sich das Dibenzo-acridin, Formel IV, S. 603 (Syst. No. 3094) (SEN., AUSTIN, *Soc.* **89**, 1392). Erhitzt man molekulare Mengen α-Naphthol, 2-Amino-fluoren und CH_2I_2, so gelangt man zu einem Acridinkörper der Formel V oder VI, S. 603 (Syst. No. 3096) (AUSTIN, *Soc.* **93**, 1766). — Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. α-Naphthol

I. II. III.

IV. V. VI.

mit 4 Mol.-Gew. m-Phenylendiamin im Kohlendioxydstrom auf 270—300° erhält man als Hauptprodukt α-Naphthyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758), während beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 4 Mol.-Gew. α-Naphthol im Kohlendioxydstrom auf 270—290° als Hauptprodukt symm. α.α-Dinaphthyl-m-phenylendiamin entsteht (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **60**, 555, 559). Analog reagiert α-Naphthol mit p-Phenylendiamin (MERZ, STR.). Durch Erhitzen von p-Amino-dimethylanilin mit α-Naphthol unter Luftabschluß auf 230° gelangt man zum [4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthylamin (Syst. No. 1768) (SANDOZ & Co., D.R.P. 73378; *Frdl.* **3**, 519). Oxydiert man α-Naphthol mit p-Amino-dimethylanilin zusammen in schwach alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung mit Kaliumdichromat, so erhält man α-Naphtholblau (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283; vgl. MÖHLAU, *B.* **16**, 2851). — Bei der Kondensation von salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol mit α-Naphthol in kochendem Eisessig bildet sich ein Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Oxy-dimethyl-amino-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Syst. No. 4382) entspricht (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 124). Durch Erhitzen von α-Naphthol mit p-Amino-phenol und Schwefel erhält man schwarze substantive Baumwollfarbstoffe (Soc. St. Denis, D. R. P. 125582; *C.* **1901** II, 1191). Die Kondensation von p-Amino-benzylalkohol mit α-Naphthol führt zu [p-Amino-phenyl]-[α-oxy-naphthyl]-methan (Syst. No. 1862) (FRIEDLÄNDER, v. HORVATH, *M.* **23**, 982). Durch Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und α-Naphthol mittels $POCl_3$ entsteht ein blauer Farbstoff (EWER & PICK, D. R. P. 31321; *Frdl.* **1**, 90).

Beispiele für die Einwirkung von Hydrazinen und von Diazoverbindungen. α-Naphthol liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und dessen salzsaurem Salz auf 180° Benzocarbazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3090) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 273); dasselbe entsteht auch, wenn man α-Naphthol mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung kocht und das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure erwärmt (BUCHERER, SEYDE, D. R. P. 208960; *C.* **1909** I, 1951; BU., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 18). — α-Naphthol reagiert in wäßr. Suspension, in wäßr. alkoh. Lösung oder in alkal. Lösung mit Diazobenzol unter Bildung von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) (TYPKE, *B.* **10**, 1580; LIEBERMANN, *B.* **16**, 2858; ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3029; WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2657); in alkal. Lösung bildet sich außerdem noch 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (KROHN, *B.* **21**, 3240; NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1603; BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1895, 1897; WITT, DED.). Bei der Reaktion zwischen α-Naphthol und p-Nitro-diazobenzol entsteht neben 4-[4-Nitro-benzolazo]-naphthol-(1) auch 2-[4-Nitro-benzolazo]-naphthol-(1) (BAMB., *B.* **28**, 848, 850, 852; HANTZSCH, *B.* **28**, 1125; BAMB., MEIM., *B.* **28**, 1888). Ähnlich wie mit p-Nitro-diazobenzol verläuft die Reaktion auch mit o-Nitro-diazobenzol (BAMB., MEIM.) und mit 5-Nitro-2-diazo-toluol (BAMB.). Über die Kuppelung von α-Naphthol mit Diazoniumsalzen in verschiedenen organischen Solvenzien vgl. auch: ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1012.

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. α-Naphthol reagiert mit Epichlorhydrin in alkal. Lösung unter Bildung von α-Naphthylglycidäther $CH_2{-}CH{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}C_{10}H_7$ (die beiden ersten C-Atome durch O verbrückt) (Syst. No. 2380) (LINDEMAN, *B.* **24**, 2149). Einw. von Maleinsäureanhydrid und von Phthalsäureanhydrid auf α-Naphthol s. S. 601. α-Naphthol liefert bei der Einw. von Piperidin und Formaldehyd in wäßr. Alkohol Piperidinomethyl-naphthol $C_5H_{10}N{\cdot}CH_2{\cdot}C_{10}H_6{\cdot}OH$ (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99; HILDEBRANDT, *A. Pth.* **44**, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 289). α-Naphthol gibt mit Isatinchlorid in Benzol Naphthalin-(2)-indol-(2')-indigo, Formel I, S. 604 (Syst. No. 3228) (FRIEDLÄNDER, *B.* **41**, 775) und Naphthalin-(1)-indol-(2')-indolignon, Formel II, S. 604 (BEZDZIK, FR., *M.* **29**, 379; vgl. BEZ., FR., *M.* **30**, 274). Aus α-Naphthol und Isatin-α-anil in Gegenwart von Essigsäure-

anhydrid wurde nur der Naphthalin-indol-indigo erhalten (BEZ., FR., *M.* **29**. 379). Durch Erhitzen von 6-Amino-chinolin mit α-Naphthol und Methylenchlorid oder Methylenjodid entsteht das Benzo-pyridino-acridin (Naphthochinacridin), Formel III (Syst. No. 3493)

(SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1631). Alloxan läßt sich mit α-Naphthol zu der Verbindung $OC<\substack{NH\cdot CO\\NH\cdot CO}>C<\substack{OH\\C_{10}H_6\cdot OH}$ (Syst. No. 3638) kondensieren (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 107720; *C.* **1900** I, 1113; vgl. BOE. & SÖHNE, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

Biochemisches Verhalten.

α-Naphthol ist stark giftig (R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 674).

α-Naphthol geht, Hunden und Menschen eingegeben, in den Harn größtenteils als α-Naphtholglykuronsäure (S. 610) über; ein geringer Teil des α-Naphthols wird an Schwefelsäure gebunden (LESNIK, NENCKI, *B.* **19**, 1535; vgl. EDLEFSEN, *A. Pth.* **52**, 446).

α-Naphthol fällt Eiweißlösungen (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 96; *C.* **1884**, 539).

Verwendung.

α-Naphthol dient zur Darstellung von Sulfonsäuren (s. S. 597—598), die als Farbstoffzwischenprodukte Verwendung finden, zur Fabrikation von Martiusgelb (Naphtholgelb, Naphthalingelb) (S. 617—618) und Naphtholgelb S (Syst. No. 1556; *Schultz, Tab.* No. 7). Es liefert ferner eine Anzahl von Azofarbstoffen, z. B.: Orange I (Syst. No. 2152; *Schultz, Tab.* No. 144), Eriochromblauschwarz B (*Schultz, Tab.* No. 180), Eriochromschwarz I (*Schultz, Tab.* No. 183); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 105, 160, 172, 212, 214. Man braucht α-Naphthol ferner zur Darstellung von α-Naphtholblau (vgl. *Schultz, Tab.* No. 619).

Analytisches.

Nachweis. α-Naphthol gibt mit einem Gemisch aus 10 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 20 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung einen rosaweißen Niederschlag (POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 144; *C.* **1909** I, 1508). Ein Fichtenspan, in die wäßr. Lösung von α-Naphthol und dann in Salzsäure getaucht, färbt sich an der Sonne sehr bald grün und zuletzt rotbraun (SCHAEFFER, *A.* **152**, 281). Löst man α-Naphthol in starker Kalilauge, setzt Chloroform hinzu und erwärmt auf 50°, so tritt eine blaue Färbung ein, die allmählich durch Grün in Braun übergeht (LUSTGARTEN, *M.* **3**, 720).

Von β-Naphthol unterscheidet sich α-Naphthol durch folgende Reaktionen: Eisenchlorid erzeugt in der wäßr. Lösung von α-Naphthol eine weiße, milchige Trübung, die alsbald durch Rot in Violett übergeht, während sich gleichzeitig violette Flocken abscheiden (SCHAEFFER, *A.* **152**, 281). Chlorkalk gibt in der wäßr. Lösung von α-Naphthol eine tief dunkelviolette Färbung und einen violetten Niederschlag (SCH.). α-Naphthol liefert beim Zusatz von 2 Tropfen Natriumhypobromitlösung (30 ccm Natronlauge von 36° Bé, 100 ccm Wasser, 5 ccm Brom) zu 10 ccm seiner kalt gesättigten, wäßr. Lösung eine violette Färbung bezw. einen violetten Niederschlag (LÉGER, *Bl.* [3] **17**, 546); über Farbreaktion mit NaOBr vgl. auch DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Beim Zusatz von Natrium zu der absolut-alkoh. Lösung von α-Naphthol färbt sich dieselbe blaugrün mit ebensolcher Fluorescenz; später tritt fast Entfärbung ein, während die Fluorescenz bestehen bleibt (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 548). Versetzt man α-Naphthol mit Jodjodkaliumlösung und überschüssiger Natronlauge, so erhält man eine stark violett gefärbte, trübe Flüssigkeit (JORISSEN, *C.* **1902** II, 281). Bei 10 Minuten langem Verschmelzen von α-Naphthol mit Chloralhydrat entsteht eine rubinrote Färbung (REUTER, *Pharm. Ztg.* **36**, 291; *Ch. Z.* **15** Repert., 143; *C.* **1891** I, 1068). Löst man 0,5 g α-Naphthol in wenig Alkohol, gibt 2 ccm 10%ige Kupfersulfatlösung und hierauf 4 ccm einer ebenfalls 10%igen frischen Kaliumcyanidlösung hinzu, so bildet sich ein violettroter Niederschlag (VOLCY-BOUCHER, *C.* **1906** II, 1381). α-Naphthol gibt in wäßr.-alkoh. Lösung beim tropfenweisen Versetzen mit einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine schwarzviolette, nach einiger Zeit verschwindende, auf Zusatz des Reagens wiederkehrende Färbung, zuletzt eine schwach braune Flüssigkeit; setzt man die α-Naphthollösung allmählich zur überschüssigen ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung, so entsteht eine braunschwarze, violett fluorescierende Färbung (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). Brenztraubensäure erzeugt mit α-Naphthol, gelöst in konz. Schwefelsäure, eine gelbe, beim Erwärmen in

Orangerot umschlagende Färbung (ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 209; *Bl.* [3] **33**, 716; *C.* **35** II, 435). α-Naphthol gibt mit Vanillin in Schwefelsäure eine sehr beständige rote Färbung (vgl. LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 978).

Über Farbenreaktionen, welche Zuckerarten mit α-Naphthol und Schwefelsäure liefern (MOLISCH-UDRÁNSZKYsche Reaktion), vgl. Bd. I, S. 816, 889.

Quantitative Bestimmung. Man erhitzt α-Naphthol mit einer abgemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, ca. $n/_{20}$-Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt im verschlossenen evakuierten Gefäß auf dem Wasserbade; nachdem sich beim Erkalten das α-Naphtholpikrat (s. unten) abgeschieden hat, titriert man in einem aliquoten Teil des Filtrates die überschüssige Pikrinsäure mit $n/_{10}$-Barytwasser gegen Lackmoid (KÜSTER, *B.* **27**, 1101, 1104).

In der Technik titriert man α-Naphthol mit Benzoldiazoniumchloridlösung: Man löst 1,42 g α-Naphthol in 2 ccm 30%iger Natronlauge, verdünnt auf 400 ccm, gibt 25 ccm 25%iger Natriumacetatlösung hinzu, fällt mit verd. Essigsäure und läßt eiskalte $n/_{10}$-Benzoldiazoniumchloridlösung zutropfen, bis keine Reaktion auf α-Naphthol mehr eintritt. Darauf löst man den Farbstoff, welcher noch mitgerissenes α-Naphthol enthält, in Natronlauge, fällt wieder mit Essigsäure, gibt Diazoniumlösung hinzu usw. und wiederholt die Verfahren bis die Reaktion auf α-Naphthol endgültig verschwunden ist (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. [Berlin 1922], S. 248).

Additionelle Verbindungen des α-Naphthols.

Verbindung von α-Naphthol mit Oxalsäure $C_{22}H_{18}O_6 = 2C_{10}H_8O + C_2H_2O_4$ (vielleicht Orthooxalsäure-di-α-naphthyl-ester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$). *B.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von α-Naphthol und entwässerter Oxalsäure (STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1742; vgl. auch BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3447). — Weißes, krystallinisches Pulver. Schmilzt nicht unzersetzt bei 163° (ST., SM.).

Verbindungen von α-Naphthol mit Methylamin $C_{10}H_8O + CH_3\cdot NH_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_8O + 2CH_3\cdot NH_2$ bei vermindertem Druck (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1402). Amorphe weiße Masse. — $C_{10}H_8O + 2CH_3\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf α-Naphthol (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1402). Farblose Krystalle. F: ca. 37°. Gibt bei vermindertem Drucke ein Mol. Methylamin ab.

Verbindung von α-Naphthol mit Pikrinsäure $C_{10}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen der Komponenten (MARCHETTI, *G.* **12**, 503). — Orangegelbe Nadeln. F: 189—190° (M.), 191° (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3337). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser und CS_2 (M.).

Umwandlungsprodukte des α-Naphthols, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$ (?). *B.* Entsteht neben Phthalonsäure bei der Oxydation von α-Naphthol durch alkal. Permanganatlösung bei höchstens 35—40° (HENRIQUES, *B.* **21**, 1614). — Pulver. Schmilzt bei 246° unter Verlust von CO_2. Äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig). — Liefert beim Erhitzen CO_2, Diphthalyl $C_{16}H_8O_4$ und eine Verbindung $C_{19}H_{10}O_6$ (?) (s. u.). Wird von sauren Oxydationsmitteln schwer angegriffen; alkal. Permanganatlösung oxydiert zu Phthalonsäure. — $BaC_{20}H_{12}O_8$. Schüppchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{18}O_6N_2$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen der Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$ (?) (s. o.) in eine kochende alkoh. Lösung von Phenylhydrazin (HEN., *B.* **21**, 1615). — Nadeln (aus Benzol). F: 175° (Zers.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol; unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{10}O_6$ (?). *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$ (?) (s. o.), neben CO_2 und Diphthalyl (HEN., *B.* **21**, 1615). — Krystalle (aus Eisessig). F: 162—163°. Löst sich beim Erwärmen in Ätzalkalien.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-Naphthol mit Formaldehydlösung und K_2CO_3 (BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3786). — Dunkelbraunes, amorphes, unschmelzbares Pulver (aus Alkohol durch Wasser gefällt). Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol mit roter Farbe. Die Lösung in Alkalien ist tiefblau. — Liefert bei der Destillation eine Verbindung $C_{22}H_{16}O$ (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{16}O$. *B.* Durch Destillation der Verbindung $C_{23}H_{16}O_3$ (s. o.) (BRES., PIC., *B.* **40**, 3786). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 79—80°. Kp: 275—282°. Löslich in Alkalien; wird aus dieser Lösung durch CO_2 wieder gefällt. — Gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung.

Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit entwässerter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure (HOENIG, *M.* **1**, 251; vgl. GRABOWSKI, *B.* **4**, 725). — Blaßrote Blättchen. Unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer löslich in kochendem Eisessig und Chloroform (H.). — Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen (H.). Erhitzt man die Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ längere Zeit mit überschüssigem Ätzkali auf 200°, so entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$ (s. u.) (H.). — Die Lösung der Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ in $CHCl_3$ färbt sich auf Zusatz von etwas festem Ätzkali tief sattgrün, wird aber beim Stehen rasch gelbgrün, dann braunrot (H.).

Verbindung $C_{22}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung der Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ (HOENIG, *M.* **1**, 256). — Farblose Tafeln.

Verbindung $C_{22}H_{10}O_2Br_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$, gelöst in Chloroform, mit 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig (HOENIG, *M.* **1**, 257). — Säulen.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Durch längeres Schmelzen der Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ (s. o.) mit Ätzkali auf 200° (HOENIG, *M.* **1**, 255). — Gelbgrüne Tafeln (aus Äther). Erweicht bei 100° und gibt Wasser ab.

Funktionelle Derivate des α-Naphthols.

1-Methoxy-naphthalin, Methyl-α-naphthyl-äther $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Kalium-α-naphtholat mit Methylchlorid bei 280° (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 107). Aus α-Naphthol durch Erwärmen mit KOH, Methylalkohol und Methyljodid (STAEDEL, *A.* **217**, 42). Man erhitzt 25 g α-Naphthol mit 25 g absol. Methylalkohol und 10 g konz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 125°, zweckmäßig unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule (GATTERMANN, *A.* **244**, 72). Beim Zusammenbringen einer Lösung von α-Naphthol in 4 Tln. Methylalkohol mit auf 140—145° erhitzter β-Naphthalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Beim Erhitzen von 3 Tln. α-Naphthylamin mit 3 Tln. Methylalkohol und 4 Tln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (HANTZSCH, *B.* **13**, 1347). — Farbloses Öl. Erstarrt nicht bei —10° (MARCHETTI, *G.* **9**, 545; *J.* **1879**, 543). $Kp_{753,1}$: 269° (korr.) (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 79); Kp: 265—266° (M.), 258° (ST.). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (H.). D: 1,0974 (ST.). $D_4^{13,9}$: 1,09636; $D_4^{24,5}$: 1,07931; $D_4^{77,7}$: 1,04661 (N., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (H.; M.). $n_\alpha^{13,9}$: 1,61474; $n_D^{13,9}$: 1,62322; $n_\beta^{13,9}$: 1,64597; $n_\gamma^{13,9}$: 1,66763; $n_\alpha^{24,5}$: 1,60510; $n_D^{24,5}$: 1,61341; $n_\beta^{24,5}$: 1,63606; $n_\alpha^{77,7}$: 1,58508; $n_D^{77,7}$: 1,59316; $n_\beta^{77,7}$: 1,61487 (N., B.). — Wird von Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und α-Naphthol zerlegt (H.). Gibt mit Pikrinsäure eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung (H.).

1-Äthoxy-naphthalin, Äthyl-α-naphthyl-äther $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol, Äthylbromid (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3172) oder Äthyljodid (SCHAEFFER, *A.* **152**, 286) und KOH in siedendem Alkohol. Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Alkohol und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1428) oder besser durch Erhitzen von α-Naphthol mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf 140° (HENRIQUES s. GATTERMANN, *A.* **244**, 72; ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 157; vgl. W., SCH.). Aus α-Naphthalindiazoniumsulfat durch Erhitzen mit Alkohol (O., K.). — *Darst.* Man erhitzt 72 g α-Naphthol, 85 ccm 36%ige Kalilauge und 90 g krystallisiertes Kaliumäthylsulfat 6 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 150°; zur Befreiung von unverändertem α-Naphthol wäscht man das Reaktionsprodukt zunächst mit Alkalilauge und entfernt die letzten Reste von α-Naphthol (welches ebenso wie auch seine Alkalisalze in Äthyl-α-naphthyläther löslich ist) durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure bei Gegenwart von sehr verd. Kalilauge (W., SCHN.). — Krystalle. F: 5,5° (W., SCHN.). Kp_{760}: 276,4° (korr.); Kp_{19}: 160° (korr.); Kp_2: 106—106,5° (korr.) (W., SCHN.). D^{12}: 1,061 (W., SCHN.); D_4^4: 1,0711; D_{15}^{15}: 1,0635; D_{20}^{20}: 1,0605; D_{25}^{25}: 1,0579; D_{50}^{50}: 1,0479; $D_4^{22,3}$: 1,04910; $D_4^{22,8}$: 1,04883 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1189, 1231). $n_\alpha^{22,3}$: 1,58787; $n_D^{22,8}$: 1,59509; $n_\gamma^{22,3}$: 1,63619 (P., *Soc.* **69**, 1231); n_α: 1,59321; n_D: 1,59916; n_γ: 1,64106 (W., SCHN.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1241. — Äthyl-α-naphthyläther gibt beim Erwärmen mit PCl_5 zwei (nicht näher untersuchte) x-Chlor-1-äthoxy-naphthaline, von denen das eine bei 302—306° unter geringer Zersetzung destilliert, das andere oberhalb 360° siedet (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4105). Liefert bei Behandlung mit der molekularen Menge Brom in Chloroform 4-Brom-1-äthoxy-naphthalin (MARCHETTI, *G.* **9**, 544; *J.* **1879**, 543; vgl. AU., MÜ., *B.* **40**, 749). Dasselbe entsteht auch beim Erwärmen von Äthyl-α-naphthyl-äther mit PBr_5 auf dem Wasserbade (AU., MÜ., *B.* **39**, 4105; **40**, 749). Beim Nitrieren von Äthyl-α-naphthyl-äther in der $2^1/_2$—3-fachen Gewichtsmenge Eisessig mit dem $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,43) bei höchstens 20° erhält man 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin und wenig 2-Nitro-1-äthoxy-naphthalin (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 238). Beim Eintragen von Äthyl-α-naphthyl-äther in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,52), die mit etwas Eisessig verdünnt ist, entsteht 2.4.5-Trinitro-1-äthoxy-naphthalin (STAEDEL, *B.* **14**, 900; *A.* **217**, 170). Äthyl-α-naphthyl-äther gibt mit Benzoylnitrat im Tetrachlorkohlenstoff 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin und sehr geringe Mengen 2-Nitro-

1-äthoxy-naphthalin (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Beim Eintröpfeln von $SOCl_2$ in Äthyl-α-naphthyl-äther bildet sich Bis-[α-äthoxy-naphthyl]-sulfid (Syst. No. 562) $S(C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2545). Durch Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf Äthyl-α-naphthyl-äther in CS_2 erhält man 4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin (Syst. No. 751) (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1209; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1947; s. auch G. ULLMANN, *B.* **30**, 1466). Die Reaktion mit Oxalsäure-äthylester-chlorid und $AlCl_3$ führt zu [4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1416) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 811). Mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ entsteht 4-Äthoxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 1088) (GATT., *A.* **244**, 73). Mit Phenylsenföl und $AlCl_3$ bildet sich 4-Äthoxy-naphthalin-thiocarbonsäure-(1)-anilid (Syst. No. 1647) (GATT., TUST, *B.* **25**, 2530; *J. pr.* [2] **59**, 582).

Propyl-α-naphthyl-äther $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Kalium-α-naphtholat mit Propyljodid (NASINI, BERNHEIMER, *G.* **15**, 80). — Flüssig. Kp_{762}: 298° bis 299° (korr.). $D_4^{18,4}$: 1,04471. $n_\alpha^{18,4}$: 1,58540; $n_D^{18,4}$: 1,59277; $n_\beta^{18,4}$: 1,61301.

Isoamyl-α-naphthyl-äther $C_{15}H_{18}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Kalium-α-naphtholat mit Isoamyljodid (COSTA, *G.* **19**, 491). — Flüssig. $Kp_{741,9}$: 317—319° (korr.) (Zers.). $D_4^{14,2}$: 1,00689. $n_\alpha^{14,2}$: 1,56404; $n_D^{14,2}$: 1,57049; $n_\beta^{14,2}$: 1,58808.

1-Phenoxy-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-äther $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 20 g α-Naphthol, 7 g Ätzkali, 15,7 g Brombenzol und 0,1 g Kupferpulver bei 200—230° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 90). Besser aus 10 g α-Brom-naphthalin, 7 g Phenol, 3,5 g Ätzkali und 0,1 g Kupferpulver bei 220° (U., S.). Aus α-Naphthalindiazoniumsalzlösung durch Ausschütteln mit verflüssigtem Phenol und Erwärmen der Phenollösung auf 80—90° (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 824; vgl. HIRSCH, D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 51, 52). — Prismen (aus Äther-Alkohol) (U., S.); Blätter (aus verd. Alkohol) (Hö.). F: 55° (Hö.), 54° (korr.) (U., S.). Kp_{753}: 349,5° (U., S.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Ligroin und Alkohol (U., S.).

[α-Phenyl-vinyl]-α-naphthyl-äther, α-[α-Naphthoxy]-styrol $C_{18}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-[α-Naphthoxy]-zimtsäure (Syst. No. **1081**) (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 990). — Öl. Kp_{10}: 212°.

1-α-Naphthoxy-naphthalin, α.α-Dinaphthyläther $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei längerem Einleiten von HCl in siedendes α-Naphthol (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 195; vgl. GRAEBE, *A.* **209**, 150). Beim Kochen von α-Naphthol mit Schwefelsäure (D: 1,40) (GRAEBE). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (M., W.). In schlechter Ausbeute aus Kalium-α-naphtholat und α-Brom-naphthalin in Gegenwart von etwas Kupferpulver bei 225° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 93). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol); Blättchen oder Tafeln (aus Äther-Alkohol). F: 110° (M., W.), 109,5° (U., S.). Destilliert unzersetzt; wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Äther; die Lösungen fluorescieren schwach bläulich (M., W.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{14}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Morgenrote Prismen oder Blättchen. F: 114,5—115,5° (M., W.).

Äthylenglykol-di-α-naphthyläther, α.β-Di-α-naphthoxy-äthan $C_{22}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Natrium-α-naphtholat und Äthylenbromid beim Erhitzen in Alkohol (KOELLE, *B.* **13**, 1956). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126°.

Trimethylenglykol-di-α-naphthyläther, α.γ-Di-α-naphthoxy-propan $C_{23}H_{20}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104° (GATTERMANN, *A.* **357**, 379).

Glycerin-mono-α-naphthyläther, Dioxy-α-naphthoxy-propan $C_{13}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. α-Naphthol, 2 Tln. Glycerin und 1 Tl. Natriumacetat bei 200—210° im Leuchtgasstrom (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 956). — Schuppen (aus Benzol). F: 91—92°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Formaldehyd-methyl-α-naphthyl-acetal, Methylenglykol-methyl-α-naphthyl-äther, Methoxymethyl-α-naphthyl-äther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-α-naphtholat in alkoh. Lösung und Chlordimethyläther in Benzollösung (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1196; *C.* **1908 I**, 716). — Ölige Flüssigkeit. Kp: 296° (korr.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. D^{15}: 1,071. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther usw. Beständig gegen Ätzalkalien; wird von Mineralsäuren zersetzt.

Acetaldehyd-di-α-naphthylacetal, Äthyliden-di-α-naphthyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylidenchlorid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthol und 2 At.-Gew Na in Alkohol oder 2 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (FOSSE, *C. r.* **130**, 727; *Bl.* [3] **23**, 516). — Nadeln. F: 117°.

Glykolaldehyd-α-naphthyläther-hydrat, α-Naphthoxyacetaldehyd-hydrat $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des α-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetals (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **30**, 1703). — Kugelige Krystallaggregate (aus Wasser). F: 86°.

Glykolaldehyd-α-naphthyläther-diäthylacetal, α-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{20}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen α-Naphthol, Chloracetal und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung bei 160—170° (ST., *B.* **30**, 1703; vgl. HESSE, *B.* **30**, 1439). — Öl. Kp_{18}: 207—208°; D^{14}: 1,0698; n_D^{14}: 1,5610 (ST., *B.* **30**, 1703). — Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Eisessig α-Naphthofuran

O—CH
—CH (Syst. No. 2370) (ST., *A.* **312**, 310).

Glykolaldehyd-α-naphthyläther-oxim, α-Naphthoxyacetaldoxim $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. F: 108° (ST., *B.* **30**, 1703).

Glykolaldehyd-α-naphthyläther-semicarbazon, α-Naphthoxyacetaldehyd-semicarbazon $C_{13}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 149—150° (ST., *B.* **30**, 1703).

Acetol-α-naphthyläther, Acetonyl-α-naphthyl-äther, α-Naphthoxyaceton $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und Natrium-α-naphtholat (STOERMER, *A.* **312**, 313). — Flüssig. Kp_{14}: 205° bis 208°. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu Methyl-α-naphthofuran

O—CH
—C·CH₃ kondensiert.

α-Naphthoxyaceton-semicarbazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 103° (ST., *A.* **312**, 313).

[α-Naphthyl]-d-galaktosid, [α-Naphthol]-galaktosid $C_{16}H_{18}O_6 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Aus β-Acetochlor-d-galaktose (Bd. II, S. 165) durch Einw. von α-Naphthol und KOH in absol.-alkoh. Lösung (RYAN, MILLS, *Soc.* **79**, 705). — Rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 202—203°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform.

Essigsäure-α-naphthylester, α-Naphthylacetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol und Acetylchlorid (SCHAEFFER, *A.* **152**, 287). Aus α-Naphthol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* **208**, 247 Anm.) oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **10**, 491). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Eisessig auf 240° (GRAEBE, *A.* **209**, 151). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 46° (M., *A.* **208**, 248 Anm.), 49° (T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH.; T.). — Wird durch Destillation mit Wasserdampf vollständig in α-Naphthol und Essigsäure zersetzt (SCH.). Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entsteht neben chinonartigen Körpern (M., *B.* **14**, 1600) 3-Oxy-phthalsäure (Syst. No. 1140) (M., *A.* **208**, 247). Beim Eintragen von α-Naphthylacetat, gelöst in wenig Eisessig, in Salpetersäure (D: 1,38), bildet sich 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin, neben kleinen Mengen 2-Nitro-1-acetoxy-naphthalin (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4751).

Chloressigsäure-α-naphthylester, α-Naphthyl-chloracetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Naphthol, Chloressigsäure und $POCl_3$ (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1470). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 48°. Leicht verseifbar.

α-Brom-propionsäure-α-naphthylester, α-Naphthyl-[α-brom-propionat] $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3847). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{15}: 190° (korr.). — Liefert mit Natrium-α-naphtholat in siedendem Xylol α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-α-naphthylester.

α-Brom-buttersäure-α-naphthylester, α-Naphthyl-[α-brom-butyrat] $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (BI., *B.* **39**, 3847). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{15}: 198° (korr.). — Liefert mit Natrium-α-naphtholat in siedendem Xylol α-[α-Naphthoxy]-buttersäure-α-naphthylester.

α-Brom-isobuttersäure-α-naphthylester, α-Naphthyl-[α-brom-isobutyrat] $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (BI., *B.* **39**, 3847). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{15}: 186,5° (korr.) (Zers.).

α-Brom-isovaleriansäure-α-naphthylester, α-Naphthyl-[α-brom-isovalerianat] $C_{15}H_{15}O_2Br = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und α-Naphthol in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **39**, 3848). — Blättchen (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-di-α-naphthylester, Di-α-naphthyl-oxalat $C_{22}H_{14}O_4 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäurediphenylester mit α-Naphthol bis auf 250° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3447). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Toluol, Eisessig, schwer in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin.

Symm. Orthooxalsäure-di-α-naphthylester, symm. Di-α-naphthyl-orthooxalat $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei α-Naphthol, S. 605.

Bernsteinsäure-di-α-naphthylester, Di-α-naphthyl-succinat $C_{24}H_{18}O_4 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Succinylchlorid und α-Naphthol auf 100° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4081). — Farblose Blättchen. F: 155°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Benzol, Äther und Alkohol, leicht in Eisessig, Chloroform, Aceton.

Kohlensäure-äthylester-α-naphthylester, Äthyl-α-naphthyl-carbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Kalium-α-naphtholat mit Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* **13**, 702). — Tafeln. F: 31°; leicht löslich in kaltem absol. Alkohol (B., *B.* **13**, 702). — Liefert beim Kochen CO_2, Alkohol und Dinaphthopyron (Syst. No. 2473) (B., *B.* **13**, 702; **19**, 2266).

Kohlensäure-di-α-naphthylester, Di-α-naphthyl-carbonat $C_{21}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthol und Phosgen in wäßr.-alkal. Lösung (REVERDIN, *B.* **27**, 3459; Höchster Farbw., D. R. P. 80888; *Frdl.* **4**, 523). — Prismen (aus Ligroin). F: 130°. Destilliert nicht unzersetzt.

Kohlensäure-α-naphthylester-amid, Carbamidsäure-α-naphthylester $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und α-Naphthol (GATTERMANN, *A.* **244**, 43). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

α-Naphthoxyessigsäure, α-Naphthylätherglykolsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthol, gibt auf 1 Tl. des Gemisches 2 Tle. 35%iger Kalilauge und erhitzt (SPICA, *G.* **16**, 438). — Prismen. F: 190°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $NH_4C_{12}H_9O_3$. Nadeln. F: 119—120°. — $KC_{12}H_9O_3 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg(C_{12}H_9O_3)_2 + 6$ bis $6^1/_2H_2O$. Täfelchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 28° 2,455 Tle. — $Ba(C_{12}H_9O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 30° 0,974 Tle. — $Pb(C_{12}H_9O_3)_2 + 5H_2O$. Wenig löslich.

α-Naphthoxyessigsäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthoxyessigsäure mit Alkohol und HCl (SPICA, *G.* **16**, 441). — Krystalle. F: 173—174°. Löslich in Alkohol und Äther.

α-Naphthoxyessigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthoxyessigsäure-äthylester mit Ammoniakwasser (SPICA, *G.* **16**, 441). Aus Kalium-α-naphtholat und Chloracetamid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S.).

α-[α-Naphthoxy]-propionsäure, α-Naphthyläthermilchsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Natrium-α-naphtholat und α-Brom-propionsäure-äthylester beim Erhitzen auf 160° oder Kochen mit Xylol; er gibt bei der Verseifung mit Kalilauge die Säure (BISCHOFF, *B.* **33**, 1387). — Blättchen (aus Benzol). F: 153°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig.

α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-äthylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-[α-Naphthoxy]-propionsäure. — Öl. Kp_{22}: 205°; Kp_8: 195° (BI., *B.* **33**, 1387).

α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-α-naphthylester $C_{23}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-α-naphthylester und Natrium-α-naphtholat in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3848). — Krystalle (aus Eisessig). F: 94—96°. Löslich in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, in der Wärme in Alkohol, Ligroin und Eisessig.

α-[α-Naphthoxy]-buttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei Einw. von α-Brom-buttersäure-äthylester auf Natrium-α-naphtholat bei 160° oder in siedendem Alkohol; er gibt bei der Verseifung die Säure (BI., *B.* **33**, 1388). —

Nadeln. F: 113—114°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig.

α-[α-Naphthoxy]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-[α-Naphthoxy]-buttersäure. — Öl. Kp_5: 190—194°; $D_4^{19,8}$: 1,102 (Bi., *B.* **33**, 1388).

α-[α-Naphthoxy]-buttersäure-α-naphthylester $C_{24}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-α-naphthylester und Natrium-α-naphtholat in siedendem Xylol (Bischoff, *B.* **39**, 3848). — Blättchen (aus Eisessig). F: 96°.

α-[α-Naphthoxy]-isobuttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von α-Brom-isobuttersäure-äthylester auf Natrium-α-naphtholat bei 160°; er gibt bei der Verseifung die Säure (Bi., *B.* **33**, 1388). Durch Kochen von α-Naphthol mit Acetonchloroform, Aceton und Ätznatron bezw. durch 5—6-stdg. Kochen von 20 Tln. α-Naphthol mit 200 Tln. Aceton, 19½ Tln. Chloroform und 30—55 Tln. Ätznatron (Link, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105; Bargellini, *R. A. L.* [5] **15** I, 585; *G.* **36** II, 336). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (Bi.; Ba.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, wenig in Wasser (L.). — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich am Licht (Ba.). — $Ba(C_{14}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (Ba.).

α-[α-Naphthoxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-[α-Naphthoxy]-isobuttersäure. — Öl. Kp_6: 190—193° (Bi., *B.* **33**, 1388).

α-[α-Naphthoxy]-isovaleriansäure $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester auf Natrium-α-naphtholat bei 160°; er gibt bei der Verseifung die Säure (Bi., *B.* **33**, 1388). — Krystallwärzchen (aus Ligroin). F: 89,5—90,5°.

α-[α-Naphthoxy]-isovaleriansäure-äthylester $C_{17}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-[α-Naphthoxy]-isovaleriansäure. — Öl. Kp_{10}: 208° (Bi., *B.* **33**, 1388).

α-Naphthoxyfumarsäure-diäthylester $C_{18}H_{18}O_5 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt neben Bisnaphtharonyliden (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 2775) und Naphtharonyliden-essigester (Syst. No. 2619) aus Chlorfumarsäurediäthylester und Natrium-α-naphtholat (Ruhemann, *Soc.* **81**, 423, 426; vgl. R., *Soc.* **83**, 1130). — Gelbes zähes Öl. Kp_{16}: 246—248°.

Di-[α-naphthoxy]-essigsäure $C_{22}H_{16}O_4 = (C_{10}H_7\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Digerieren von 14 g α-Naphthol mit 9 g Dichloressigester und alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 2,3 g Natrium); man verseift ihn durch anhaltendes Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2798). — Prismen (aus Eisessig). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. — $NaC_{22}H_{15}O_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

α-Naphtholglykuronsäure $C_{16}H_{16}O_7 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Tritt im Harne von Hund und Mensch auf nach Einnehmen von α-Naphthol; man fällt den Harn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag mit Wasser, übergießt ihn dann mit Salzsäure (D: 1,12) und schüttelt mit Äther aus (Lesnik, Nencki, *B.* **19**, 1536). — Nadeln. F: 202—203°. Spurenweise in Chloroform löslich. — Wird durch verd. Mineralsäuren in α-Naphthol und Glykuronsäure gespalten. — Die wäßr. Lösung wird durch konz. Schwefelsäure vorübergehend smaragdgrün gefärbt.

Phosphorigsäure-mono-α-naphthylester, Mono-α-naphthyl-phosphit, Mono-α-naphthyl-phosphorigsäure $C_{10}H_9O_3P = C_{10}H_7\cdot O\cdot P(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Phosphorigsäure-α-naphthylester-dichlorid (s. u.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Wasser unter Kühlung (Kunz, *B.* **27**, 2561). — Krystallpulver. F: 82°. — Wird von Wasser in α-Naphthol und H_3PO_3 zerlegt.

Phosphorigsäure-α-naphthylester-dichlorid $C_{10}H_7OCl_2P = C_{10}H_7\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Bei 24-stdg. gelindem Erwärmen von 60 g α-Naphthol mit 200 g PCl_3 (Kunz, *B.* **27**, 2560). — Flüssig. Kp_{15}: 174—176°. D^{15}: 1,0776. Unverändert löslich in absol. Alkohol. — Kaltes Wasser bewirkt Spaltung in Salzsäure und Phosphorigsäure-mono-α-naphthylester.

Phosphorsäure-mono-α-naphthylester, Mono-α-naphthyl-phosphat, Mono-α-naphthyl-phosphorsäure $C_{10}H_9O_4P = C_{10}H_7\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Stehen von Phosphorsäure-α-naphthylester-dichlorid (S. 611) mit Wasser (Kunz, *B.* **27**, 2562). — Krystallinisch.

F: 142°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und warmem Wasser. — Wird bei längerem Kochen mit Wasser in H_3PO_4 und α-Naphthol zerlegt.

Phosphorsäure-diäthylester-α-naphthylester, Diäthyl-α-naphthyl-phosphat $C_{14}H_{17}O_4P = C_{10}H_7 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-α-naphthylester-dichlorid mit Alkohol (KUNZ, *B.* **27**, 2562). — Dickes Öl. Destilliert selbst im Vakuum nicht unzersetzt. D^{18}: 1,0441.

Phosphorsäure-äthylester-di-α-naphthylester, Äthyl-di-α-naphthyl-phosphat $C_{22}H_{19}O_4P = (C_{10}H_7 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Erhitzt man äquimolekulare Mengen α-Naphthol und $POCl_3$, so entsteht neben Phosphorsäure-α-naphthylester-dichlorid ein nichtflüchtiger Rückstand von Phosphorsäure-tri-α-naphthylester und wenig Phosphorsäure-di-α-naphthylester-chlorid, welch letzteres beim Versetzen mit Alkohol in Phosphorsäure-äthylester-di-α-naphthylester übergeht (KUNZ, *B.* **27**, 2561, 2563). — Blättchen. F: 31—32°.

Phosphorsäure-tri-α-naphthylester, Tri-α-naphthyl-phosphat $C_{30}H_{21}O_4P = (C_{10}H_7 \cdot O)_3PO$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthol auf PCl_5 bei höchstens 100° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Kalilauge (SCHÄFFER, *A.* **152**, 289; CLAUS, OEHLER, *B.* **15**, 312 Anm. 2). Durch Erwärmen von etwas mehr als 3 Mol.-Gew. α-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ zum gelinden Sieden (HEIM, *B.* **16**, 1769). Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. α-Naphthol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in alkal. Lösung (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2380). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 145° (SCH.), 144,5—145° (H., *B.* **16**, 1770), 149—150° (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3054). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit mehr als $1^1/_2$ Mol.-Gew. Pottasche CO_2, α-Naphthol und Dinaphthopyron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2473) (FOSSE, *C. r.* **136**, 1008; *Bl.* [3] **31**, 250). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumcyanid α-Naphthonitril und α-Naphthol (H., *B.* **16**, 1779).

Phosphorsäure-α-naphthylester-dichlorid $C_{10}H_7O_2Cl_2P = C_{10}H_7 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 50 g α-Naphthol mit 53 g $POCl_3$ (KUNZ, *B.* **27**, 2561). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 325—327°; Kp_{20}: 198—200°. D^{18}: 1,0889.

Orthokieselsäure-tetra-α-naphthylester, Tetra-α-naphthyl-orthosilicat $C_{40}H_{28}O_4Si = (C_{10}H_7 \cdot O)_4Si$. *B.* Beim Erhitzen von $SiCl_4$ mit stark überschüssigem α-Naphthol (HERTKORN, *B.* **18**, 1696). — Nadeln. Kp_{130}: 425—430°.

Orthotitansäure-tetra-α-naphthylester, Tetra-α-naphthyl-orthotitanat $C_{40}H_{28}O_4Ti = (C_{10}H_7 \cdot O)_4Ti$. *B.* Aus α-Naphthol und Titantetrachlorid (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 499). — Braun, amorph. Unlöslich in neutralen Solvenzien.

Borsäure-tri-α-naphthylester, Tri-α-naphthyl-borat $C_{30}H_{21}O_3B = (C_{10}H_7 \cdot O)_3B$. *B.* Aus Borsäure-essigsäure-anhydrid und α-Naphthol (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2223). — Nadeln (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Substitutionsprodukte des α-Naphthols.

2-Chlor-1-oxy-naphthalin, 2-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$. *B.* Durch Einw. der etwa molekularen Menge von Lösungen unterchlorigsaurer Salze auf die Lösung von α-Naphthol-alkalisalzen (KALLE & Co., D. R. P. 167458; *C.* **1906** I, 1067; vgl. BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 380). Wurde in unreinem Zustande bei der Einw. von PCl_5 auf (nicht einheitliches) 1-oxy-naphthalin-2-sulfonsaures Natrium erhalten (CLAUS, OEHLER, *B.* **15**, 314; vgl. FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1459[1]). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64—65° (K. & Co.). In Alkohol, Äther, Benzol außerordentlich leicht löslich (K. & Co.). — Gibt durch Zusammenoxydieren mit p-Diaminen Indophenole (K. & Co.). Liefert mit Diazoniumverbindungen Azofarbstoffe (K. & Co.). Vereinigt sich mit Isatinchlorid zum Chlornaphthalinindolindigo der nebenstehenden Formel (B., F.).

4-Chlor-1-oxy-naphthalin, 4-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung von Bis-[4-chlor-naphthyl-(1)]-carbonat (S. 612) mit alkoh. Kalilauge (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3052). Durch Einleiten von trocknem Sauerstoff in die äther. Lösung der Magnesiumverbindung aus 4-Chlor-1-brom-naphthalin (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 35). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—117° (B.), 116° (R., K.). Sublimiert in Nadeln (R., K.). Sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln (R., K.). Chlorkalk oder $FeCl_3$ erzeugt in neutralen Lösungen blaue Niederschläge (R., K.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangegelbe Nadeln (B.). F: 171° (R., K.; B.).

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von REISSERT (*B.* **44**, 865).

Acetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Mittels Acetylchlorids dargestellt (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3053). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44°.

Carbonat $C_{21}H_{12}O_3Cl_2 = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von Di-α-naphthyl-carbonat in 10—12 Tln. CCl_4 mit Chlor (R., K., *B.* **28**, 3052). — Nädelchen (aus Benzol). F: 228°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

5-Chlor-1-oxy-naphthalin, 5-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Bei raschem Destillieren von γ-[2-Chlor-phenyl]-paraconsäure $C_6H_4Cl\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO$ (Ringschluss über O zwischen CH und CO) (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 372). — Nädelchen (aus Wasser); Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 131,5°. Schwer löslich in Wasser. — Kuppelt mit diazotierter Naphthionsäure zu einem Azofarbstoff. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_7OCl + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nädelchen. F: 160°.

Acetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-1-oxy-naphthalin beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 373). — Blätter (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

6-Chlor-1-oxy-naphthalin, 6-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von γ-[3-Chlor-phenyl]-paraconsäure (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 376). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 94°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_7OCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln. F: 165°.

Acetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-1-oxy-naphthalin beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 377). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 47°.

7-Chlor-1-oxy-naphthalin, 7-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von γ-[4-Chlor-phenyl]-paraconsäure (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 374). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 123°. Wenig löslich in heißem Wasser. — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangerote Nadeln. F: 139°.

2.3-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 2.3-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) und $2^1/_2$ Mol.-Gew. PCl_5 bei 100—120° (CLAUS, KNYRIM, *B.* **18**, 2926). — Sublimiert in Nadeln. F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. — Wird von verd. Salpetersäure bei 200° zu Phthalsäure oxydiert. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674).

2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine gut gekühlte, 10%ige, eisessigsaure Lösung von α-Naphthol (CLEVE, *B.* **21**, 891); man unterbricht den Chlorstrom, sobald dunkle Wolken in der Lösung auftreten und verdunstet dann das Lösungsmittel an der Luft (ZINCKE, *B.* **21**, 1035). Beim Leiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 4-Chlor-1-oxy-naphthalin (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3053). Man fügt zu 80 g CrO_3 und 200 ccm Eisessig Wasser bis zur Lösung, gießt die Lösung allmählich in die auf 90° erwärmte Lösung von 10 g Naphthalin-tetrachlorid-(1.2.3.4) in 200 ccm 95%iger Essigsäure und erhitzt 8 Stdn. (HELBIG, *B.* **28**, 506). Aus dem bei der Chlorierung von α-Naphthol entstehenden Trichlor-1-oxo-naphthalindihydrid $C_6H_4<^{CO\cdot CCl_2}_{CCl:CH}$ oder $C_6H_4<^{CO\cdot CCl}_{CCl_2\cdot CH}$ (Syst. No. 648) durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Sulfiten (Z.). Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 644) in heißer essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür (Z.). — Prismen mit 1 Mol. Krystallessigsäure (aus Eisessig), die rasch verwittern und bei 40—50° die Essigsäure vollständig verlieren (C.); Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin) (C.; Z.). F: 106° (C.), 107—108° (Z.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (C.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol (Z.). Treibt CO_2 aus Natriumcarbonat aus (Z.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° unter Entwicklung von HCl (C.). Wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (C.). Mit CrO_3 und Eisessig entsteht 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (C.; Z.). Beim Leiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entstehen Trichlor-1-oxo-naphthalindihydrid und 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 1.2.4-Trichlor-naphthalin (C.).

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 1036). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—76°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

5.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 5.7-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von γ-[2.4-Dichlor-phenyl]-paraconsäure (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *B.* **21**, 3444; *A.* **275**, 284). — Hellgelbe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 132°. In

heißem Wasser etwas löslich. — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphthalin. Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht 5.7-Dichlor-1-amino-naphthalin.

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 284). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 110°.

5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 5.8-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von γ-[2.5-Dichlor-phenyl]-paraconsäure (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 285). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 114—115°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 144—145° (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 285).

6.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 6.7-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$. *B.* Neben 7.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin bei der Destillation von β-[3.4-Dichlor-benzal]-propionsäure; man trennt durch fraktionierte Extraktion mit Ligroin, in dem 6.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin schwerer als das Isomere löslich ist (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 286). — F: 151° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 253; *P. Ch. S.* No. 151; *B.* **29** Ref., 224). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4.5-Dichlor-phthalsäure (H. E., SCH.).

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol); Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 102—103° (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 287).

7.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 7.8-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$. *B.* s. o. bei 6.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 253; *P. Ch. S.* No. 151; *B.* **29** Ref., 224). In Ligroin viel löslicher als das 6.7-Dichlor-1-oxy-naphthalin (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 286, 288).

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (H. ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 288). F: 87—88° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 253; *P. Ch. S.* No. 151; *B.* **29** Ref., 224).

2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin, 2.3.4-Trichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_5OCl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot OH$. *B.* Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) durch Versetzen der heißen eisessigsauren Lösung mit Natriumsulfitlösung (ZINCKE, *B.* **21**, 1036). Aus 2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) oder aus 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 648) mit $SnCl_2$ oder mit Na_2SO_3 (Z.). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, leicht in Äther. — Wird von Salpetersäure zu 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und sehr wenig 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) oxydiert. CrO_3 erzeugt umgekehrt wesentlich 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4). Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung erhält man 2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) und 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4).

Acetat $C_{12}H_7O_2Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 1037). — Nadeln. F: 123—124°.

4-Brom-1-oxy-naphthalin, 4-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung seines Carbonats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3054). Aus 4-Brom-1-amino-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (R., K.). Durch Einleiten von trocknem Sauerstoff in die äther. Lösung der Magnesiumverbindung aus 1.4-Dibrom-naphthalin (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 35). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (R., K.), 121° (B.). — Gibt bei der Bromierung in Eisessig 2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin (R., K.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangegelbe Nadeln. F: 169° (B.), 167° (R., K.).

Äthyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther und Brom in Chloroform (MARCHETTI, *G.* **9**, 544; *J.* **1879**, 543). Aus Äthyl-α-naphthyl-äther durch Erwärmen mit PBr_5 auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4105). Aus 4-Brom-1-oxy-naphthalin mit Äthylbromid und alkoh. Natriumäthylatlösung (A., MÜ., *B.* **40**, 749). — Prismen (aus Alkohol). F: 48° (MA.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (MA.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° unter Bildung von Harzen zersetzt (A., MÜ., *B.* **39**, 4105).

Acetat $C_{12}H_9O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. F: 51° (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3054).

Carbonat $C_{21}H_{12}O_3Br_2 = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Eintragen von 12 ccm Brom, verdünnt mit 50 ccm Essigsäure, in die heiße Lösung von 31 g Di-α-naphthyl-carbonat in 250 ccm Eisessig (R., K., *B.* **28**, 3053). — Krystalle (aus Benzol). F: 214°.

8-Brom-1-oxy-naphthalin, 8-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br\cdot OH$. *B.* Aus 8-Brom-1-amino-naphthalin durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **63**, 1058). — Tafeln (aus Petroläther). F: 60—61°.

Bis-[x-brom-naphthyl-(1)]-äther $C_{20}H_{12}OBr_2 = C_{10}H_6Br\cdot O\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von α.α-Dinaphthyläther in Schwefelkohlenstoff (SACHS, *B.* **26**, 254). — Krystalle (aus Benzol). F: 158°. Löslich in heißem Eisessig.

2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dibrom-naphthol-(1) $C_{10}H_6OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von α-Naphthol in Eisessig (BIEDERMANN, *B.* **6**, 1119; MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 395) oder in CS_2 (FITTIG, H. ERDMANN, *A.* **227**, 244). Aus 4-Brom-1-oxy-naphthalin mit Brom in Essigsäure (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **26**, 3054). Aus 2.4-Dibrom-1-amino-naphthalin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (M., *Soc.* **45**, 161). — *Darst.* Man löst α-Naphthol in der 5-fachen Menge Eisessig und läßt unter Kühlung die berechnete Menge Brom, gelöst in 2 Tln. Eisessig, hinzutropfen (DAHMER, *A.* **333**, 367). — Nadeln (aus Alkohol, Benzin oder Ligroin). F: 111° (B.), 107—108° (D.), 105,5° (F., H. E.). Siedet nicht unzersetzt (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (B.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Phthalsäure oxydiert (M.). Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure 2-Brom-naphthochinon-(1.4) und Di-α-naphthochinon $C_6H_4\langle{}^{CO-C\,-\,C-CO}_{CO-CH\;CH-CO}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 726) (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 546, 2095). Liefert mit Eisessig und Natriumnitrit große Mengen eines blauen indigoähnlichen Körpers und vielleicht 4-Brom-2-nitro-1-oxy-naphthalin (D.). Wird durch alkoh. Kali leicht völlig enthromt (B.). Löst sich in wäßr. Alkali zunächst farblos; die Lösung scheidet aber alsbald einen blauen indigoähnlichen Niederschlag ab (D.). Liefert mit Anilin in der Kälte ein krystallisiertes Additionsprodukt $C_{10}H_6OBr_2 + C_6H_7N$ (M.); beim Kochen mit Anilin entsteht aber 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH}$ (Syst. No. 1874) (M.). Bei der Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen entsteht ein Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 197037; *C.* **1908** I, 1508).

2.3.4.6.7-Pentabrom-1-oxy-naphthalin, 2.3.4.6.7-Pentabrom-naphthol-(1) $C_{10}H_3OBr_5 = C_{10}H_2Br_5\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BRÜCK, *B.* **34**, 2741. — *B.* und *Darst.* In 150 g abgekühltes Brom trägt man erst 1 g Aluminium und dann bei 0° 10 g α-Naphthol ein; das überschüssige Brom wird abgedampft, der Rückstand mit heißer konz. Salzsäure digeriert, mit wenig Cumol ausgekocht und dann aus Phenol umkrystallisiert (BLÜMLEIN, *B.* **17**, 2486). — Nädelchen. F: 238—239° (BL.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Cumol (BL.). — Liefert mit verd. Salpetersäure bei 100° 2.3.6.7-Tetrabrom-naphthochinon-(1.4) (BL.), bei 150° 4.5-Dibrom-phthalsäure (BL.; vgl. BR.). — $NaC_{10}H_2OBr_5$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol (BL.). — $KC_{10}H_2OBr_5$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BL.).

2-Nitroso-1-oxy-naphthalin, 2-Nitroso-naphthol-(1), β-Nitroso-α-naphthol $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{C(OH):C\cdot NO}_{CH{=\!=}CH}$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2), β-Naphthochinon-β-oxim $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C:N\cdot OH}_{CH:CH}$, Syst. No. 674.

4-Nitroso-1-oxy-naphthalin, 4-Nitroso-naphthol-(1), α-Nitroso-α-naphthol $C_{10}H_7O_2N$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-monoxim, Syst. No. 674.

4-Nitroso-1-methoxy-naphthalin, Methyl-[4-nitroso-naphthyl-(1)]-äther $C_{11}H_9O_2N = ON\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 1-Nitro-naphthalin mit höchst konz. methylalkoh. Kali mehrere Stunden bei 22—24° und zieht die mit Wasser verdünnte und filtrierte alkal. Lösung mit Äther aus, wobei das 4-Nitroso-1-methoxy-naphthalin in den Äther geht (MEISENHEIMER, *A.* **355**, 302). — Gelbgrüne Nadeln (aus Methylalkohol). Erweicht bei 63°, schmilzt bei 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Gasolin. Löst sich in Natriummethylatlösung mit gelblicher Farbe; die Flüssigkeit läßt sich dann mit Wasser klar verdünnen; sie enthält wahrscheinlich das Natriumsalz des Naphthochinon-dimethylacetal-oxims. Wird durch Mineralsäuren augenblicklich, durch wäßr. Alkalien sehr langsam zu Naphthochinon-(1.4)-monoxim verseift.

2-Nitro-1-oxy-naphthalin, 2-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Diacetyl-orthosalpetersäure auf α-Naphthol unter Kühlung, neben etwas Naphthochinon-(1.4) (PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). Bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid (FUCHS, *B.* **8**, 629). Beim Erhitzen von α-Naphthalindiazoniumsulfatlösung mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure am Rückflußkühler (NOELTING, WILD, *B.* **18**, 1339). Man gibt zu einer schwefelsauren Lösung von α-Naphthylamin 3 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und erwärmt auf dem Wasserbade (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 300). Beim Kochen von 2-Nitro-1-acetamino-naphthalin mit konz. Natronlauge (LIEBERMANN, *A.* **183**, 246; vgl. LELLMANN, REMY, *B.* **19**, 802). Beim Kochen von 2-Nitro-1-benzamino-naphthalin mit Kalilauge (WORMS, *B.* **15**, 1815). Aus 2-Nitro-1-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit rauchender Salzsäure auf 150—160° (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3189). — *Darst.* Man versetzt 5 g in 60 g Wasser verteiltes Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit 45 ccm Salpetersäure (D: 1,3) und läßt dann 15 Stdn. stehen; man reinigt das 2-Nitro-1-oxy-naphthalin durch Destillation mit Wasserdampf (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 973). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (F.); grüngelbe Blätter (aus verd. Alkohol) (LIEB.). F: 128° (LIEB.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von 4-Nitro-1-oxy-naphthalin) (G., M.). Schwer löslich in verd. Alkohol, noch schwerer in Wasser (Trennung von 4-Nitro-1-oxy-naphthalin) (LIEB.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **42**, 630. 2-Nitro-1-oxy-naphthalin nimmt beim Behandeln mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur 1 Mol.-Gew. NH_3, bei —15° 2 Mol.-Gew. NH_3 auf (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Die Salze des 2-Nitro-1-oxy-naphthalins sind rot gefärbt (LIEB.). — 2-Nitro-1-oxy-naphthalin gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-1-oxy-naphthalin (Syst. No. 1858) (LIEB.). Gibt bei der Nitrierung 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin (LIEB.). — $KC_{10}H_6O_3N + H_2O$. Purpurrote Nadeln (LE., R.). — $AgC_{10}H_6O_3N$ (über Schwefelsäure getrocknet). Rotes Pulver (G., M.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 3H_2O$. Rote Nadeln (LIEB.).

Methyläther $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther und Diacetyl-orthosalpetersäure (PICTET, v. KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). — F: 80°.

Äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin durch Eintröpfeln von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,43) in die Lösung von 1 Tl. Äthyl-α-naphthyl-äther in $2^1/_2$—3 Tln. Eisessig bei höchstens 20° (HERRMANN, *J. pr.* [2] **44**, 238, 240). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. Mit Wasserdampf flüchtig. In den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Ist in Alkohol löslicher als 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 180° nicht angegriffen.

Acetat $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-1-oxy-naphthalin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 973). Neben viel 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin beim Eintragen einer konz. Eisessiglösung von α-Naphthylacetat in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,38) (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4751). — F: 118° (G., M.).

4-Nitro-1-oxy-naphthalin, 4-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 1 Tl. 1-Nitro-naphthalin mit 1 Tl. KOH, etwas Wasser und 2 Tln. Calciumhydroxyd im Luftstrom auf 140° (DUSART, *J.* **1861**, 644; DARMSTÄDTER, NATHAN, *B.* **3**, 943). Aus 4-Chlor-1-nitro-naphthalin durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten oder -acetaten in wäßr. Lösung unter Druck, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Alkohol (Griesheim-Elektron, D. R. P. 117731; *C.* **1901** I, 548). Aus Bis-[4-nitro-naphthyl-(1)]-carbonat bei Verseifung mit alkoh. Kalilauge (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3050). In geringer Menge bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.4)-monoxim mit Kaliumferricyanid (FUCHS, *B.* **8**, 630). Man gibt zu einer schwefelsauren Lösung von α-Naphthylamin 3 Mol.-Gew. $NaNO_2$, läßt die Lösung 14 Tage stehen, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und kocht ihn mit Wasser aus (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 300). Durch Kochen von 4-Nitro-1-acetamino-naphthalin mit Natronlauge (ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* **6**, 342). Beim Kochen von 4-Nitro-1-benzamino-naphthalin mit Natronlauge (HÜBNER, EBELL, *A.* **208**, 325). — Nadeln (aus Wasser) (AU., BI.). 4-Nitro-1-oxy-naphthalin ist in reinem Zustande farblos (HANTZSCH, *B.* **39**, 1099). F: 164° (AN., BI.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (WORMS, *B.* **15**, 1815). In kochendem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig (AN., BI.; LIEBERMANN, *A.* **183**, 246). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **42**, 630. — Gibt beim Erhitzen mit Alkalilaugen unter Druck Benzoesäure und Phthalsäure neben Zwischenprodukten, die sich zu diesen Säuren oxydieren lassen (Basler chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* **1902** II, 1371). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-1-oxy-naphthalin (Syst. No. 1858) (LIEB.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 wenig 1.4-Dichlor-naphthalin (ATTERBERG, *B.* **9**, 1189). Liefert mit Formaldehyd

und verd. Schwefelsäure den Methylenäther des 4-Nitro-1-oxy-2-oxymethyl-naphthalins neben Bis-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-methan (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 101). Kuppelung mit Diazoniumverbindungen: ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116. — $NaC_{10}H_6O_3N + 2H_2O$. Carmoisinrote Nadeln. Verliert bei 110° das Krystallwasser und färbt sich dabei blaurot. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BIEDERMANN, *B.* **6**, 1118). — $KC_{10}H_6O_3N$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, leicht in Wasser (BI.). — $AgC_{10}H_6O_3N$. Carmoisinrotes Pulver (BI.). — $Ca(C_{10}H_6O_3N)_2 + 3H_2O$. Dunkelrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (BI.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln mit blauem Dichroismus. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BI.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 3H_2O$. Rote schillernde Prismen (HÜBNER, EBELL). — $Pb(C_{10}H_6O_3N)_2$. Scharlachrotes Pulver. Wenig löslich in Wasser (BI.).

O_2N—$C_{10}H_5$(—O—CH_2)(—CH_2—O) [Strukturformel]

Methyläther $C_{11}H_9O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-nitro-naphthalin durch Kochen mit Methylalkohol und Ätzkali (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 117731; *C.* **1901** I, 548). — F: 85—86°.

Äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1-nitro-naphthalin durch Kochen mit Ätzkali in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 117731; *C.* **1901** I, 548). Durch Eintröpfeln von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,43) in die Lösung von 1 Tl. Äthyl-α-naphthyl-äther in $2^1/_2$—3 Tln. Eisessig bei höchstens 20°, neben wenig 2-Nitro-1-äthoxy-naphthalin (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 238). Aus Äthyl-α-naphthyl-äther mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Man trägt bei 10—15° das Kaliumsalz der 1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (gemischt mit etwas $NaHCO_3$) in Salpetersäure (D: 1,45), die etwas Harnstoff gelöst enthält, ein; neben 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin entsteht 2-Nitro-1-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (F.), 116—117° (H.). — Beim Verseifen mit alkoh. Alkalilauge oberhalb 120° entsteht 4-Nitro-1-oxy-naphthalin (Chem. Fabr. Gr.-E.).

Carbonat $C_{21}H_{12}O_7N_2 = (O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O)_2CO$. *B.* Beim Erwärmen von 31 g Di-α-naphthyl-carbonat, gelöst in 150 ccm Eisessig, mit 40 ccm Salpetersäure (40° Bé) und 25 ccm Eisessig (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3050). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 212°.

5-Nitro-1-oxy-naphthalin, 5-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Man diazotiert das Sulfat des 5-Nitro-1-amino-naphthalins in verd. Schwefelsäure und trägt die Lösung in siedende 25%ige Schwefelsäure ein (KAUFLER, BRAEUER, *B.* **40**, 3271). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser) (KA., B.); rote Nädelchen (aus Wasser) (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4751). F: 171° (F., Kü.), 165° (KA., B.). Leicht löslich in Toluol und Eisessig, mäßig in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Ligroin; löslich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe (KA., B.). — Gibt bei der Kuppelung mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid als Hauptprodukt 5-Nitro-1-oxy-4-[p-nitro-benzolazo]-naphthalin, als Nebenprodukte 5-Nitro-1-oxy-2-[p-nitro-benzolazo]-naphthalin und 5-Nitro-1-oxy-2.4-bis-[p-nitro-benzolazo]-naphthalin und andere Produkte (KA., B.).

Methyläther $C_{11}H_9O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-1-methoxy-8-acetamino-naphthalin durch Behandlung mit Äthylnitrit in eiskalter alkoh. Lösung unter Zusatz von konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Erwärmen der Lösung (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4751). Aus 5-Nitro-1-oxy-naphthalin, Dimethylsulfat und Natronlauge (F., K.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder wäßr. Methylalkohol). F: 96—97°.

Acetat $C_{12}H_9O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-1-oxy-naphthalin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KAUFLER, BRAEUER, *B.* **40**, 3271). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 114°.

4-Brom-2-nitro-1-oxy-naphthalin, 4-Brom-2-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin (Syst. No. 1722) beim Kochen mit konz. Natronlauge (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* **7**, 539; MELDOLA, *Soc.* **47**, 501; vgl. M., *Soc.* **61**, 765 Anm.) — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (B., R.). — $NaC_{10}H_5O_3NBr + H_2O$. Rote Krystalle. Nicht leicht löslich in Wasser (M., *Soc.* **47**, 501). — Silbersalz. Roter Niederschlag. Unlöslich in Wasser (M., *Soc.* **47**, 501). — $Ba(C_{10}H_5O_3NBr)_2 + 3H_2O$. Roter amorpher Niederschlag. Unlöslich in kochendem Wasser (M., *Soc.* **47**, 502).

Methyläther $C_{11}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Brom-2-nitro-1-oxy-naphthalins mit Methyljodid (MELDOLA, *Soc.* **47**, 502). — Hellgelbe Nadeln. F: 114—115°.

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_3NBr = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Brom-2-nitro-1-oxy-naphthalins mit Äthyljodid (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1605). — Strohfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 80° (M., L.). — Reagiert mit Äthylamin unter Bildung von 4-Brom-2-nitro-1-äthylamino-naphthalin (M., L.). Gibt mit Benzylamin in Alkohol 4-Brom-2-nitro-1-benzylamino-naphthalin (M., *Soc.* **89**, 1436).

4-Jod-2-nitro-1-oxy-naphthalin, 4-Jod-2-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NI = O_2N \cdot C_{10}H_5I \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-2-nitro-1-acetamino-naphthalin mit konz. Kalilauge (MELDOLA, *Soc.* **47**, 524). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **87**, 913). — Schwer löslich in heißem Benzol, leichter in Alkohol (M.). — $KC_{10}H_5O_3NI + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (M., ST.). — Silbersalz. Ziegelrotes Pulver (M., ST.). — $Ba(C_{10}H_5O_3NI)_2 + 3H_2O$. Rotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser (M.).

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_3NI = O_2N \cdot C_{10}H_5I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Jod-2-nitro-1-oxy-naphthalins mit Äthyljodid (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **37**, 913). — F: 104—105°.

2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin durch Kochen mit verd. Alkalilauge (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3933). Durch Einleiten von ungetrockneten nitrosen Gasen, entwickelt aus As_2O_3 und Salpetersäure, in eine eisgekühlte äther. Lösung von α-Naphthol (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3245). Bei der Nitrierung des α-Naphthylacetats in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,38), neben wenig 2-Nitro-1-acetoxy-naphthalin (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4751). Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) durch Behandlung mit Salpetersäure (FUCHS, *B.* **8**, 629; GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 973) oder in Äther mit N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 309). Aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim durch Behandlung mit Salpetersäure (FUCHS, *B.* **8**, 629). Aus 2-Nitro-1-oxy-naphthalin in Alkohol mit Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* **183**, 251). Aus 4-Nitro-1-oxy-naphthalin in Alkohol mit verd. Salpetersäure (DARMSTÄDTER, NATHAN, *B.* **3**, 944; vgl. LIEBERMANN, *A.* **183**, 250). Aus 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Salpetersäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *B.* **2**, 113; *A.* **152**, 299; BENDER, *B.* **22**, 996). Aus 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1556) mit Salpetersäure (BENDER, *B.* **22**, 996). Aus 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) mit Salpetersäure (BENDER, *B.* **22**, 996). Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1573) bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3160; vgl. BENDER, *B.* **22**, 996). Aus Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1573) mit Salpetersäure (CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 113). Aus 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1088) mit Salpetersäure (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275). Aus 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1588) mit verd. Salpetersäure (KÖNIG, *B.* **23**, 806). Aus salzsaurem α-Naphthylamin durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumchloridlösung mit Salpetersäure (MARTIUS, *Z.* **1868**, 81; *J. pr.* [1] **102**, 433; vgl. GANAHL, *A.* **99**, 240). Beim Behandeln von α-Naphthylamin (Syst. No. 1713) mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,35) (BALLÓ, *Z.* **1870**, 51). Aus 2.4-Dinitro-1-amino-naphthalin beim Kochen mit Natronlauge (LIEBERMANN, HAMMERSCHLAG, *B.* **9**, 333). Beim Kochen von 2.4-Dinitro-1-acetamino-naphthalin mit Natronlauge (LIEBERMANN, HAMMERSCHLAG, *B.* **9**, 333; *A.* **183**, 273). Beim Kochen von 2.4-Dinitro-1-benzamino-naphthalin (Syst. No. 1722) mit Kalilauge (HÜBNER, EBELL, *B.* **3**, 564; *A.* **208**, 332). Durch Erhitzen von diazotierter Naphthionsäure mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1949; H. ERDMANN, *A.* **275**, 202). — *Darst.* Man trägt 30 kg α-Naphthol in 120 kg konz. Schwefelsäure ein und rührt das Gemisch durch, bis es erstarrt. Nach dem Erkalten löst man es in ca. 1200 Liter Wasser, behandelt unter Eiskühlung mit $NaNO_2$ und nitriert schließlich bei 80° mit 53 kg Salpetersäure (40° Bé) und 40 kg Chilisalpeter. Mit ca. 500 Liter Wasser fällt man das Dinitronaphthol aus (SCHULTZ, Farbstofftabellen [Berlin 1914], S. 6). — Zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol) (MARTIUS, *Z.* **1868**, 81; *J. pr.* [1] **102**, 444); gelbe Krystalle (aus Chloroform) (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 299). F: 138° (DAR., WICH.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (MART.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (MART.). — Bindung von Ammoniak s. S. 618 bei Ammoniumsalzen. — Gibt mit $KClO_3$ und Salzsäure 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674) (GRAEBE, *A.* **149**, 3), 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674) (PLAGEMANN, *B.* **15**, 485 Anm. 1; ZINCKE, *B.* **21**, 1038) und ein bei 152—153° schmelzendes Dichlornaphthochinon (Syst. No. 674) (PLAGEMANN; LIEBERMANN, *B.* **32**, 264; MICHEL, *B.* **33**, 2402). Liefert beim Kochen mit Brom und Wasser unter Zusatz von Jod 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674) (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1065). Liefert bei der Behandlung mit Schwefelammonium 4-Nitro-2-amino-1-oxy-naphthalin oder 2-Nitro-4-amino-1-oxy-naphthalin (Syst. No. 1858) (HÜBNER, EBELL, *B.* **8**, 564). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4-Diamino-1-oxy-naphthalin (Syst. No. 1858) (GRIESS, MART., *A.* **134**, 376; GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 307). Läßt sich durch ein Gemisch von rauchender und konz. Salpetersäure in 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin (vgl. GRAEBE, *B.* **32**, 2878) überführen (EKSTRAND, *B.* **11**, 162). Bei der Behandlung von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure entstehen 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1662) und 2.4.7-Trinitro-1-oxy-naphthalin (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2420; KEHR., STEINER, *B.* **33**, 3285). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure erfolgt Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure und Phthalsäure (MART.). 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin liefert beim

Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 190—200° 2.4-Dinitro-1-amino-naphthalin (WITT, *B.* **19**, 2033). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Harnstoff im siedenden Nitrobenzolbade (KYM, *J. pr.* [2] **75**, 326). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (VIDAL, D. R. P. 98437; *C.* **1898** II, 912). — 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin liefert mit Kaliumcyanid in siedender alkoh. Lösung das Kaliumsalz der Naphtholpurpursäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C\cdot NH\cdot OH\\ C(NO_2):\overset{|}{C}\cdot CN\end{matrix}$ (Syst. No. 1939), in siedender wäßr. Lösung entsteht daneben eine Verbindung $C_{22}H_{10}O_4N_4$ (s. u.) (v. SOMMARUGA, *A.* **157**, 328; vgl. BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **39**, 3364). Gibt mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Dimethylanilin oder Diäthylanilin in der Kälte den p-Toluolsulfonsäureester des 2.4-Dinitro-1-oxy-napthalins, in der Wärme 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3932; ULL., D. R. P. 199318; *C.* **1908** II, 210). Gibt mit Pyridin und p-Toluolsulfonsäurechlorid das [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridinium-p-toluolsulfonat (ULL., BRUCK).

2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin findet als Farbstoff Verwendung (vgl. MARTIUS, *Z.* **1868**, 83; *J. pr.* [1] **102**, 446) und kommt in Form des Natrium- oder Calciumsalzes unter dem Namen Martiusgelb, Naphtholgelb, Naphthalingelb usw. in den Handel (SCHULTZ, Farbstofftabellen [Berlin 1914], S. 6).

Salze. Gelbes Monoammoniumsalz $NH_4C_{10}H_5O_5N_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin in Benzol durch Ammoniakgas (KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 175). Gelb. Wird beim Erhitzen auf 100° orangefarben. — Orangefarbenes Monoammoniumsalz $NH_4C_{10}H_5O_5N_2$. *B.* Beim Behandeln von festem 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Ammoniakgas (KOR., *B.* **42**, 175; *C.* **1909** II, 805). Aus dem gelben Monoammoniumsalz (s. o.) beim Erhitzen auf 100° (KOR.). Orangefarben. — $NH_4C_{10}H_5O_5N_2 + H_2O$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin durch Lösen in wäßr. Ammoniak (MARTIUS, *Z.* **1868**, 81; *J. pr.* [1] **102**, 444). Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Wird aus der wäßr. Lösung durch NH_4Cl gefällt. — Basisches Ammoniumsalz $C_{10}H_6O_5N_2 + 2^1/_2 NH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Ammoniakgas bei —15° (KOR., *C.* **1909** II, 805). Gelb. — Carmoisinrotes Lithiumsalz $LiC_{10}H_5O_5N_2+H_2O$. *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit der wäßr. Lösung von LiOH und dampft vorsichtig bei ca. 70° ein. Zuerst scheidet sich (als Hauptmenge) das carmoisinrote Salz aus, später in geringer Menge das gelbe Salz (KOR., *B.* **42**, 175). Entsteht aus dem wasserfreien orangefarbenen Salz (s. u.) durch spontane Wasseraufnahme. Carmoisinrote Nadeln oder Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei unter Umwandlung in das orangefarbene wasserfreie Salz. — Gelbes Lithiumsalz $LiC_{10}H_5O_5N_2+H_2O$. *B.* Siehe oben bei carmoisinrotem Salz. Gelbe Nadeln. Geht leicht (z. B. beim Umkrystallisieren, bei Berührung mit einem Metallspatel) in das carmoisinrote Salz über. Wird bei 100° wasserfrei unter Umwandlung in das orangefarbene wasserfreie Salz (s. u.) (KOR.). — Orangefarbenes Lithiumsalz $LiC_{10}H_5O_5N_2$. *B.* Aus dem carmoisinroten wasserhaltigen oder dem gelben wasserhaltigen Salz durch Entwässern bei 100° (KOR., *B.* **42**, 176). Orangefarben. Wird manchmal, besonders beim Verdunsten im Vakuumexsiccator, mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten in orangefarbenen Krystallen, die bei 160° wasserfrei werden, ohne die Farbe zu ändern. Zieht in wasserfreiem Zustande an der Luft Wasser an unter Umwandlung in das carmoisinrote Salz. — $NaC_{10}H_5O_5N_2 + H_2O$. Gelbrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜBNER, EBELL, *B.* **8**, 564; *A.* **208**, 332). Wird bei Abgabe des Krystallwassers orangefarben (KOR.). — $KC_{10}H_5O_5N_2$. Orange (KOR.). — $Cu(C_{10}H_5O_5N_2)_2$. Amorphes dunkelbraunes Pulver (NORTON, LÖWENSTEIN, SMITH, *C.* **1898** I, 389, 390). — $AgC_{10}H_5O_5N_2$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HÜB., EB.). — $Mg(C_{10}H_5O_5N_2)_2$. Rötliche Nadeln (N., L., S.). — $Ca(C_{10}H_5O_5N_2)_2 + 6 H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert bei 120° das Krystallwasser und wird dabei zinnoberrot (MART.). — $Sr(C_{10}H_5O_5N_2)_2 + 3 H_2O$. Ähnelt dem Bariumsalz (MART.). — $Ba(C_{10}H_5O_5N_2)_2 + 3 H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser und wird dabei zinnoberrot. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (MART.). — $Zn(C_{10}H_5O_5N_2)_2$. Rötlichgelbe Nadeln (N., L., S.). — Trimethylaminsalz $C_{10}H_6O_5N_2+C_3H_9N$. Rötliche Nadeln. F: 190° (N., L., S.).

Verbindung von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin. *B.* Aus 1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) oder ihren Salzen in wäßr. Lösung durch Zusatz selbst geringer Mengen Salpetersäure (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3187). — F: 86—87°. Wird von verd. Ammoniak in die Komponenten zerlegt.

Verbindung $C_{22}H_{10}O_4N_4$ (Indophan). *B.* Man löst 30 g 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mittels Ammoniaks in 2 Liter kochendem Wasser und läßt eine heiße konz. Lösung von 45 g Kaliumcyanid zutropfen; neben der Verbindung $C_{22}H_{10}O_4N_4$ entsteht das Kaliumsalz der Naphtholpurpursäure (Syst. No. 1939) (v. SOMMARUGA, *A.* **157**, 329, 342). Aus Naphtholpurpursäure durch Kochen der Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkali (v. S., *A.* **157**, 346). — Violette Masse mit grünem Metallglanze. Unlöslich in den gewöhnlichen

Lösungsmitteln; löst sich nur in konz. Schwefelsäure und warmem Eisessig ziemlich leicht auf. Diese Lösungen sind purpurrot. — Liefert beim Schmelzen mit Kali Hemimellitsäure, Phthalsäure und Benzoesäure. — $NaC_{22}H_9O_4N_4+H_2O$. — $KC_{22}H_9O_4N_4+H_2O$.

2.4-Dinitro-1-methoxy-naphthalin, Methyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-äther $C_{11}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin durch eine methylalkoh. Natriummethylatlösung (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3938). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 97°. In der Wärme löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer löslich in Ligroin, kaum in Wasser.

2.4-Dinitro-1-äthoxy-naphthalin, Äthyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-äther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin durch eine alkoh. Natriumäthylatlösung (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3939). Aus dem Silbersalz des 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalins mit Äthyljodid bei 100° (MARTIUS, *Z.* **1868**, 82; *J. pr.* [1] **102**, **446**). Aus 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin durch Salpetersäure (D: 1,42—1,43) bei ca. —10°, neben 4.5-Dinitro-1-äthoxy-naphthalin (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 241). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (MA.), 90° (U., B.), 92—93° (H.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H.). — Gibt mit Äthylamin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 2.4-Dinitro-1-äthylamino-naphthalin (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1435).

4.5-Dinitro-1-oxy-naphthalin, 4.5-Dinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Einw. alkal. Kaliumferricyanidlösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3529; F., v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 409). Aus 4-Chlor- oder 4-Brom-1.8-dinitro-naphthalin durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und 50%igem Alkohol auf 135° (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2807). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach U., C. unter Zersetzung bei 208°, nach F.; F., v. SCH. bei 230°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin (F., v. SCH.; U., C.). Löslich in Alkalien und Ammoniak mit orangegelber Farbe (U., C.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin (F.; F., v. SCH.; U., C.). — Kaliumsalz. Metallisch glänzende Blättchen (F.).

Methyläther $C_{11}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-1.8-dinitro-naphthalin mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2808). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 216°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-1.8-dinitro-naphthalin mit alkoh. Natriumäthylatlösung (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2808). Aus 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin durch Salpetersäure (D: 1,42—1,43) bei ca. —10°, neben 2.4-Dinitro-1-äthoxy-naphthalin (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 243). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188° (H.), 182° (U., C.). Unlöslich in Ligroin (H.), löslich in siedendem Alkohol und Eisessig (U., C.). — Bei der Oxydation entsteht 3-Nitro-phthalsäure (H.).

4.8-Dinitro-1-oxy-naphthalin, 4.8-Dinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3529; F., v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 411; GRAEBE, OSER, *A.* **335**, 154). Aus 4-Chlor-1.5-dinitro-naphthalin durch Erhitzen mit Na_2CO_3 und 50%igem Alkohol auf 135° (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2810). — Gelbe Nadeln (aus 25%igem Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt bei 235° unter Zersetzung (G., O.; U., C.). Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in siedendem Wasser (U., C.); löslich in kalten Alkalicarbonatlösungen (G., O.). — Ammoniumsalz. In kaltem Wasser schwer löslich, reichlicher beim Erwärmen (G., O.). — Kaliumsalz. Metallglänzende Blättchen. In kaltem Wasser schwer löslich, reichlicher beim Erwärmen (G., O.). — Silbersalz. Gelblichroter Niederschlag (G., O.).

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4.8-Dinitro-1-oxy-naphthalins mit Äthyljodid (GRAEBE, OSER, *A.* **335**, 155). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1), Naphthopikrinsäure $C_{10}H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **32**, 2878. — *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit einem Gemisch von rauchender und konz. Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* **11**, 162). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1661), neben 2.4.7-Trinitro-1-oxy-naphthalin (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2420; KEHR., STEINER, *B.* **33**, 3285). Aus 4.5-Dinitro-1-oxy-naphthalin durch Erwärmen mit Salpetersäure (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2808). Aus 5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (Syst. No. 674) durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure (GRAEBE, *B.* **32**, 2877; GR., OSER, *A.* **335**, 147; FRIEDLÄNDER, v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 409). — *Darst.* Man verteilt 1 Tl. 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin in 10—15 Tln.

konz. Schwefelsäure und fügt unter guter Kühlung allmählich $1^1/_3$—$1^1/_2$mal soviel rauchende Salpetersäure hinzu, als die Theorie verlangt. Nach 10-tägigem Stehen in kaltem Wasser gießt man in Eiswasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn und reinigt ihn durch Auskochen mit wenig Eisessig (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1662). Zur Reindarstellung des 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalins aus einem technischen Produkt krystallisieren KEHRMANN, HABERHANT (*B.* **31**, 2420) fraktioniert aus Eisessig um, wobei die Nebenprodukte größtenteils in den Mutterlaugen bleiben. Das auskrystallisierte 2.4.5-Dinitro-1-oxy-naphthalin wird zur völligen Reinigung in das Kaliumsalz übergeführt, das in kaltem Wasser wenig löslich ist (KEHR., STEINER *B.* **33**, 3281). — Gelbe Blättchen oder Prismen (aus Eisessig); goldglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 189° (FR., v. SCH.), 189,5° (BOURCART, *B.* **12**, 679), 190° (KEHR., HAB.). Verpufft bei höherer Temperatur (FR., v. SCH.). Wenig löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser (E.), Äther, Essigester und Xylol (FR., v. SCH.); löslich in 364 Tln. kaltem, viel leichter in heißem Eisessig (E.). Bindung von Ammoniak s. u. bei Ammoniumsalzen. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (D., M.) oder beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KEHR., HAB.) 3-Nitro-phthalsäure. Färbt Wolle in saurem Bade intensiv gelb (FR., *B.* **32**, 3530).

Salze. $C_{10}H_5O_7N_3 + 2NH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Gelb. — $C_{10}H_5O_7N_3 + 4NH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin mit gasförmigem Ammoniak bei —15° (KOR.). Gelb. — $NaC_{10}H_4O_7N_3 + H_2O$. Rote Prismen. Löslich in 35 Tln. kalten Wassers (EKSTRAND, *B.* **11**, 163). — $KC_{10}H_4O_7N_3 + H_2O$. Rote Blättchen oder Nadeln. Wird beim Entwässern orangegelb (E.). Löslich in 397 Tln. kaltem Wasser (E.), leicht löslich in heißem Wasser (KEHR., ST., *B.* **33**, 3281). — $Ca(C_{10}H_4O_7N_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in 265 Tln. kaltem Wasser (E.). — $Ba(C_{10}H_4O_7N_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in 1106 Tln. kaltem Wasser (E.).

Methyläther $C_{11}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 1 Tl. Methyl-α-naphthyläther in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,52), die mit etwas Eisessig verdünnt ist und gut gekühlt wird, ein (STAEDEL, *A.* **217**, 172). — Gelbe farnkrautähnliche Blättchen (aus Eisessig). F: 128°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Äthyläther $C_{12}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrierung von Äthyl-α-naphthyl-äther mit eisgekühlter Salpetersäure (D: 1,52), die mit etwes Eisessig verdünnt ist (STAEDEL, *B.* **14**, 900; *A.* **217**, 170). Aus 1-Äthoxy-2-benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2119) beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 841). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (M., H.), 148° (ST.). Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Eisessig (ST.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak 2.4.5-Trinitro-1-amino-naphthalin (Syst. No. 1722) (ST.; M., H.).

2.4.7-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.7-Trinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3285. — *B.* Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin, neben 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin; das Rohprodukt unterwirft man der fraktionierten Krystallisation aus Eisessig, wodurch das in Eisessig schwerer lösliche 2.4.5-Trinitroderivat größtenteils entfernt wird (K., HABERKANT, *B.* **31**, 2420). Das beim Einengen der Mutterlauge gewonnene 2.4.7-Trinitroderivat führt man zur Reinigung in das in verd. Natronlauge wenig lösliche Natriumsalz über (K., ST., *B.* **33**, 3286). — Citronengelbe lösungsmittelhaltige Prismen aus Eisessig oder Benzol, die rasch verwittern (K., ST.). F: 145° (K., H.; K., ST.). — Mit verd. Salpetersäure entsteht 4-Nitro-phthalsäure (K., H.). — Natriumsalz. Schwefelgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verd. Natronlauge (K., ST.).

2.4.8-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.8-Trinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure (GRAEBE, *B.* **32**, 2879; G., OSER, *A.* **335**, 156; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3530; F., v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 411). — Gelbe Prismen. F: 175° (F.; F., v. SCH.; G., O.). Schwer löslich in kaltem Wasser (G., O.). — Kaliumsalz. Krystalle (aus heißem Wasser) (G., O.).

2.4.x-Trinitro-1-äthoxy-naphthalin, Äthyl-[2.4.x-trinitro-naphthyl-(1)]-äther $C_{12}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Nitrierung des 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalins (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 244). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170—171°. — Wird durch heiße wäßr. Kalilauge verseift.

4.5.7- oder 4.6.8-Trinitro-1-methoxy-naphthalin, Methyl-[4.5.7- oder 4.6.8-trinitro-naphthyl-(1)]-äther $C_{11}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.5.8-Tetranitronaphthalin und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (WILL, *B.* **28**, 372). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und namentlich Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure 3.5-Dinitro-phthalsäure.

2.4.5.7-Tetranitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.5.7-Tetranitro-naphthol-(1) $C_{10}H_4O_9N_4 = (O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-1.3.6.8-tetranitro-naphthalin mit überschüs-

siger Sodalösung auf dem Wasserbade (MERZ, WEITH, *B.* **15**, 2714; Höchster Farbw., D. R. P. 14954; *Frdl.* **1**, 331). — Gelbliche Blätter oder Nadeln (aus Eisessig). F: 180° (M., W.). Wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in heißem (M., W.). 1 Tl. löst sich bei 18° in 220 Tln. Benzol. (M., W.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 3.5-Dinitro-phthalsäure (M., W.). — Salze. $NaC_{10}H_3O_9N_4 + 2H_2O$. Rotgelbe metallglänzende Schuppen. Löst sich bei 19° in ca. 94 Tln. Wasser; leicht löslich in heißem Wasser (M., W.). — $KC_{10}H_3O_9N_4 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelrote metallglänzende Prismen. Löst sich bei 19° in 340 Tln. Wasser (M., W.). — $AgC_{10}H_3O_9N_4 + 3H_2O$. Dunkle metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr reichlich in heißem Alkohol löslich (M., W.). — $Ca(C_{10}H_3O_9N_4)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. In Alkohol viel löslicher als in Wasser; in Wasser viel löslicher als das Bariumsalz (M., W.). — $Ba(C_{10}H_3O_9N_4)_2 + 3H_2O$. Gelbrote bis braunrote Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder 50 %igem Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser (M., W.).

4.x.x.x-Tetranitro-1-oxy-naphthalin, 4.x.x.x-Tetranitro-naphthol-(1) $C_{10}H_4O_9N_4 = (O_2N)_4C_{10}H_3\cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin (HEERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 244). — Citronengelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 215°.

Schwefelanalogon des α-Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen).

1-Sulfhydryl-naphthalin, Thio-α-naphthol, α-Naphthylmercaptan $C_{10}H_8S = C_{10}H_7\cdot SH$. *B.* Durch Behandeln von α-Naphthalinsulfochlorid mit Zink und verd. Schwefelsäure (SCHERTEL, *A.* **132**, 91; MAIKOPAR, *Z.* **1869**, 711). Aus dem aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehenden Produkt durch Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser, neben α.α-Dinaphthyldisulfid (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **29**, 762; *A. ch.* [8] **15**, 5, 15). Durch Behandlung von α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumxanthogenat, Verseifung des entstandenen rohen Thiokohlensäure-O-äthylester-S-α-naphthylesters durch heiße alkoh. Kalilauge, Zusatz von Schwefelsäure und Destillation des Produkts mit Wasserdampf unter Zusatz von Zinkstaub (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 216). — *Darst.* Man reduziert α-Naphthalinsulfochlorid mit Zinkstaub und Wasser erst bei 60°, dann bei 70°, wobei das Zinksalz der α-Naphthalinsulfinsäure entsteht, kühlt auf 18° ab, fügt verd. Salzsäure und dann Zinkstaub hinzu und erwärmt nach längerem Stehen in der Kälte zu mäßigem Kochen (BOURGEOIS, *R.* **18**, 441). — Flüssigkeit von schwachem Mercaptangeruch. Erstarrt bei stärkerer Abkühlung krystallinisch (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 822). Kp_{200}: 208,5°; Kp_{50}: 187,2°; Kp_{20}: 161°; $Kp_{10,3}$: 144,8° (B.); Kp_{15}: 152,5—153,5° (K., SCHÖ.). Beginnt unter gewöhnlichem Druck, sich bei 285° zu zersetzen (L.; B.). Mit Wasserdampf flüchtig (SCHE.). D_4^0: 1,1729; D_4^{33}: 1,1549; $D_4^{98,8}$: 1,0971 (K., SCHÖ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwierig in wäßr. Alkalien (SCHE.). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α.α-Dinaphthylsulfid und H_2S (L.). α.α-Dinaphthyl-sulfid entsteht auch bei der Destillation des Blei-α-naphthylmercaptids unter vermindertem Druck (K., SCHÖ.). Oxydiert sich an der Luft bei Anwesenheit von verd. Natronlauge oder alkoh. Ammoniak zu α.α-Dinaphthyldisulfid (SCHE.; L.). Ruft auf der Haut Blasen hervor (L.). — $Hg(C_{10}H_7S)_2$. Blaßgelbes Pulver (SCHE.). — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Gelber Niederschlag (SCHE.).

Methyl-α-naphthyl-sulfid $C_{11}H_{10}S = C_{10}H_7\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Produkt der Einw. von Schwefel auf α-Naphthylmagnesiumbromid mit Methyljodid (TABOURY, *Bl.* [3] **31**, 1187). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 166—168°.

Methyl-α-naphthyl-sulfon $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Methyljodid in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 102). — Tafeln (aus Essigester oder aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 102; *Z. Kr.* **28**, 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 395). F: 102—103° (O., R., T.). Leicht löslich in heißem Alkohol und besonders in Benzol (O., R., T.).

Dimethyl-α-naphthyl-sulfoniumhydroxyd, Dimethyl-α-naphthyl-sulfinhydroxyd $C_{12}H_{14}OS = C_{10}H_7\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Blei-α-naphthylmercaptid mit Dimethylsulfat auf 100° (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **39**, 3560). — $2C_{12}H_{13}S\cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbener sandig-krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 174° unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthyl-α-naphthyl-sulfid $C_{12}H_{12}S = C_{10}H_7\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thio-α-naphthol durch Erhitzen mit KOH, Äthyljodid und Alkohol auf 120—150° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 823). Aus dem Produkt der Einw. von Schwefel auf α-Naphthylmagnesiumbromid durch Behandlung mit Äthyljodid (TABOURY, *Bl.* [3] **31**, 1187). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 175—176° (T.); Kp_{15}: 167—167,5° (K., SCH.). D_4^0: 1,1198; D_4^{50}: 1,0797; $D_4^{98,8}$: 1,0419 (K., SCH.).

Äthyl-α-naphthyl-sulfon $C_{12}H_{12}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Äthyljodid in Alkohol (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 103).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Reichlich löslich in Alkohol, Essigester und Benzol.

Propyl-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure durch Erhitzen auf 115°, schneller in Gegenwart von freiem Alkali (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Prismen (aus Ligroin). F: 67—68°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser.

[β.γ-Dichlor-propyl]-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2Cl_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Allyl-α-naphthyl-sulfon, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, und Chlor (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 205). — Zähflüssig.

[β-Brom-propyl]-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{13}O_2BrS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-α-naphthyl-sulfon und Bromwasserstoff-Eisessig bei 120° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 210). — Dunkelgelbes Öl.

[β.γ-Dibrom-propyl]-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2Br_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-α-naphthyl-sulfon, gelöst in Eisessig, und Brom bei 100° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 207). — Gelbes zähes Öl.

Verbindung $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{CH_2}_{O}$ (?). *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-α-naphthyl-sulfon und Wasser bei 120—140° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 215). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 127°.

Isopropyl-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure durch Erhitzen der Lösung mit Kali auf 170° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 336). — Prismen (aus Alkohol). F: 52°.

Allyl-α-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Kochen von α-naphthalinsulfinsaurem Alkali mit Allylbromid (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 500). — Säulen (aus Alkohol). F: 67°.

Phenyl-α-naphthyl-sulfid $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von α-Brom-naphthalin mit Blei-phenylmercaptid auf 240° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3046). Durch Erhitzen von Blei-α-naphthylmercaptid mit Brombenzol auf 225° (B., *B.* **28**, 2327). Durch Einw. von α-Naphthalindiazoniumchlorid auf Natrium-phenylmercaptid in heißer wäßr. Lösung (ZIEGLER, *B.* **23**, 2469; vgl. B.). Aus 2 Mol.-Gew. α-Naphthylmagnesiumbromid (41,4 g α-Brom-naphthalin, 4,8 g Mg, 60 g Äther) und 1 Mol.-Gew. (21,8 g) Diphenyldisulfid, neben Thiophenol (WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 167). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 41,8° (korr.) (B.), 41,5° (W.). Kp_{43}: 255—256° (W.); Kp_{11}: 220,5° (korr.) (B.). D_4^{15}: 1,167 (W.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (K., B.).

Phenyl-α-naphthyl-sulfon $C_{16}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-α-naphthyl-sulfid, gelöst in Eisessig, mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3047). Entsteht, neben Phenyl-β-naphthyl-sulfon, beim Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Naphthalin und Benzolsulfonsäure mit P_2O_5 auf 170—190°; man trennt die isomeren Sulfone durch Äther-Alkohol, wobei das Phenyl-α-naphthyl-sulfon zuerst auskrystallisiert (MICHAEL, ADAIR, *B.* **10**, 585). — Glanzlose Krystalle (aus Alkohol (M., A.). F: 99,5° bis 100,5°; wenig löslich in kaltem Alkohol oder Äther, sehr leicht in der Hitze in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (M., A.).

o-Tolyl-α-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Blei-α-naphthylmercaptid mit einem geringen Überschuß von o-Brom-toluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* **24**, 2264; **28**, 2328). — Zähes Öl. Kp_{11}: 227,5° (korr.); D_4^{15}: 1,1504 (B., *B.* **28**, 2328).

m-Tolyl-α-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid durch Erhitzen mit m-Brom-toluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* **24**, 2264). — Öl. Kp_{11}: 229° (korr.); D_4^{15}: 1,1445 (B., *B.* **28**, 2328).

p-Tolyl-α-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid durch Erhitzen mit p-Brom-toluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* **24**, 2264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 40,5° (B., *B.* **24**, 2265). Kp_{11}: 232,5° (korr.) (B., *B.* **28**, 2328).

Benzyl-α-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und dem Produkt der Einw. von Schwefel auf α-Naphthylmagnesiumbromid; Ausbeute: 40% (TABOURY, *Bl.* [3] 31, 1188). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78—80°.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid und 4-Brom-1.2-dimethyl-benzol beim Erhitzen (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2328). — Gelbe zähe Flüssigkeit. Kp_{11}: 246° (korr.). D_4^{15}: 1,1346.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid und 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol durch Erhitzen (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2328). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{11}: 239,5°. D_4^{15}: 1,1355.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid und 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol beim Erhitzen (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2328). — Nadeln. F: 36,2°. Kp_{11}: 235° (korr.).

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-α-naphthyl-sulfid $C_{19}H_{18}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Blei-α-naphthylmercaptid und 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol durch Erhitzen (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2326). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120,6°. Kp_{11}: 245° (korr.).

α.α-Dinaphthylsulfid $C_{20}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Destillation eines trocknen Gemisches von α-naphthalinsulfonsaurem Kalium und Rhodankalium (ARMSTRONG, *B.* **7**, 407). Beim Erhitzen von Thio-α-naphthol unter gewöhnlichem Druck (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 217). Bei der trocknen Destillation von Blei-α-naphthylmercaptid unter vermindertem Druck (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 823). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von α-Brom-naphthalin mit Blei-α-naphthylmercaptid auf 230—240° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3046). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (K., SCH.). Kp_{15}: 289—290° (K., SCH.); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 197—198° (K., WEILANDT, *B.* **29**, 1327). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Eisessig (A.) und Benzol (L.).

α.α-Dinaphthylsulfoxyd $C_{20}H_{14}OS = C_{10}H_7 \cdot SO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von α.α-Dinaphthylsulfid in Eisessig mit $KMnO_4$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 218; vgl. KRAFFT, *B.* **23**, 2368). Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung der aus naphthalinsulfonsaurem Kalium und Kaliumferrocyanid in geringer Menge entstehenden Verbindung $C_{30}H_{20}OS$ (Syst. No. 1526) mit $K_2Cr_2O_7$ (EKSTRAND, *B.* **17**, 2603; *J. pr.* [2] **38**, 142). — *Darst.* Bei $^1/_4$-stdg. Erwärmen von 3 Tln. α.α-Dinaphthylsulfid, gelöst in 250 Tln. Eisessig, mit der Lösung von 3 Tln. $K_2Cr_2O_7$ in 20 Tln. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 3 Tle. H_2O) und 100 Tln. Eisessig (KRAFFT, *B.* **23**, 2367). — Prismen (aus Alkohol). F: 166° (L.), 164,5° (K.). Leicht löslich in heißem Benzol, Ligroin, schwer in Alkohol (L.).

α.α-Dinaphthylsulfon $C_{20}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen einer Lösung von 5 g α.α-Dinaphthylsulfid in 500 g Eisessig mit einer Lösung von 15 g $K_2Cr_2O_7$ in 75 g verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 3 Tle. H_2O) und 100 g Eisessig auf dem Wasserbade (KRAFFT, *B.* **23**, 2368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187°.

Methyl-α.α-dinaphthylsulfoniumhydroxyd, Methyl-α.α-dinaphthylsulfinhydroxyd $C_{21}H_{18}OS = (C_{10}H_7)_2S(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus α.α-Dinaphthylsulfid und Dimethylsulfat bei 100° (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **38**, 4199). — Dichromat. Orangegelber unlöslicher Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen dunkel. — $C_{21}H_{17}S \cdot Cl + AuCl_3$. Zeisiggelber flockig-krystallinischer Niederschlag. — $2C_{21}H_{17}S \cdot Cl + PtCl_4$. Hellfleischfarbenes Pulver. F: 162—163°. Unlöslich in Wasser.

[β-Oxy-äthyl]-α-naphthyl-sulfon, β-[Naphthyl-(1)-sulfon]-äthylalkohol $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus α.β-Bis-[naphthyl-(1)-sulfon]-äthan und 30%iger Kalilauge bei 100° (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 138). — Öl. In Äther löslich.

Äthylen-bis-α-naphthylsulfon, α.β-Bis-[naphthyl-(1)-sulfon]-äthan $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in siedendem Alkohol (T., BU., *J. pr.* [2] **66**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°.

Acetonyl-α-naphthyl-sulfon, α-Naphthylsulfon-aceton $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (TROEGER, BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 415). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 65°.

Oxim $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylsulfonaceton in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda, gelöst in Wasser (T., BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 415). — Dunkelgelbes Öl, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Acetyl-α-naphthyl-sulfid, Äthanthiolsäure-α-naphthylester, Thioessigsäure-S-α-naphthylester $C_{12}H_{10}OS = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Thio-α-naphthol mit Acetylchlorid auf 50—90° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 823). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Schwefel entstehende Verbindung in Äther (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 25). — Schwachgelbe Flüssigkeit. Kp_{25}: 200—203° (T.); Kp_{15}: 188° (K., SCH.). $D_4^{20,1}$: 1,1519; $D_4^{99,6}$: 1,1138 (K., SCH.).

Carboxymethyl-α-naphthyl-sulfid, α-Naphthylthio-essigsäure, S-α-Naphthylthioglykolsäure $C_{12}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthalindiazoniumchlorid auf Thioglykolsäure und Erwärmen der entstandenen α-Naphthalindiazothioglykolsäure mit Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908 I**, 1221). — Nadeln.

Carboxymethyl-α-naphthyl-sulfon, α-Naphthylsulfon-essigsäure $C_{12}H_{10}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chloressigester in Alkohol und Verseifung des öligen Esters (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 143).

Durch Erhitzen von α-Naphthylsulfon-essigsäurenitril mit rauchender Salzsäure in Eisessig im Druckrohr im Wasserbad (T., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 338). — Blättchen. F: 168° (T., B.). — $NaC_{12}H_9O_4S$.

α-Naphthylsulfon-essigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureamid in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 210). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

α-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril $C_{12}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Chloressigsäurenitril und α-naphthalinsulfinsaurem Natrium in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-Naphthylsulfon-acetamidoxim, α-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthylsulfon-essigsäurenitril in Alkohol mit konz. wäßr. Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbade (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 243). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 206° (Zers.).

O-Methylderivat $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim, Methyljodid und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 10). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

O-Benzylderivat $C_{19}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim, Benzylchlorid und absol.-alkohol. Natriumäthylatlösung (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 11). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162°.

α-Naphthylsulfon-thioessigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine heiße alkoh.-ammoniakalische Lösung von α-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 233). — Gelbliche Krystalle. F: 204°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von α-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit α-Brombuttersäure-äthylester in wäßr.-alkoh. Lösung; man verseift ihn mit alkoh. Kali (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 326). — Krystallpulver (aus Alkohol). Enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser. F: 82°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Krystalle, die leicht verwittern.

x.x-Dibrom-α-[naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S = C_{13}H_{11}O_2Br_2S \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure und Brom bei 100° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 340). — F: 190°.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure. — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 71—72°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 325).

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure-chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-buttersäure mit PCl_5 (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 348). — Nadeln (aus Ligroin). F: 81—82°.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von α-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit α-Bromisobuttersäure-äthylester im geschlossenen Rohr auf 140—150°; man verseift ihn mit alkoh. Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 332). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 183—184°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, schwer löslich in heißem Wasser. — $NaC_{14}H_{13}O_4S$. Krusten (aus Wasser). — $Ba(C_{14}H_{13}O_4S)_2$. Nädelchen (aus Wasser).

x.x-Dibrom-α-[naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S = C_{13}H_{11}O_2Br_2S \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 342). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 187°.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure. — Krystall (aus Alkohol). F: 90°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 332).

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure-chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure mit PCl_5 bei 110° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 75—76°.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-isobuttersäure-nitril $C_{14}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 330). — Flitter. F: 115°.

α.α-**Dinaphthyldisulfid** $C_{20}H_{14}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-*α*-naphthol beim Schütteln mit Luft in Gegenwart von alkoh. Ammoniak oder verd. Natronlauge (SCHERTEL, *A.* **132**, 94; LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 217). Beim Kochen von *α.α*-Dinaphthyldisulfoxyd mit Kalilauge, neben *α*-Naphthalinsulfinsäure (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 97). Bei der Einw. von salzsäurehaltigem Wasser auf das aus *α*-Naphthylmagnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehende Produkt, neben Thio-*α*-naphthol (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **29**, 762; *A. ch.* [8] **15**, 5, 16). — Blättchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Ligroin). F: 85° (SCH.), 91° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (SCH.).

α.α-**Dinaphthyldisulfoxyd** $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot C_{10}H_7$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Entsteht neben *α*-Naphthalinsulfonsäure beim Kochen von *α*-Naphthalinsulfinsäure mit Wasser (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 97). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104—106°. Unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entstehen *α.α*-Dinaphthyldisulfid und *α*-naphthalinsulfinsaures Kalium.

[*α*-**Carbäthoxy-acetonyl]-*α*-naphthyl-disulfoxyd**, („*α*-Naphthylthiosulfonacetessigester") $C_{16}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von *α*-Chlor-acetessigsäure-äthylester mit *α*-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium in alkoh. Lösung (TROEGER, EWERS, *Ar.* **238**, 316). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 89—90° (T., E.). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung das Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins $C_6H_5 \cdot N \Big\langle \begin{matrix} CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ N : C \cdot CH_3 \end{matrix}$, in äther. Lösung das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [*α*-Carboxy-acetonyl]-*α*-naphthyldisulfoxyds $C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot CH[C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 385). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung (T., E.).

α.α-**Dinaphthyltrisulfid** $C_{20}H_{14}S_3 = C_{10}H_7 \cdot S_3 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-*α*-naphthol und Schwefeldichlorid SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 136). — Schwach gelbe, mikroskopische Krystalle (aus viel Eisessig). F: 74—75°.

α.α-**Dinaphthyltetrasulfid** $C_{20}H_{14}S_4 = C_{10}H_7 \cdot S_4 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-*α*-naphthol und S_2Cl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 135). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 102°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Benzin, leicht in Benzol und Essigester.

Bis-[4-fluor-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}F_2S_2 = C_{10}H_6F \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6F$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1526) und konz. Jodwasserstoffsäure (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1890**, 446). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 143°.

4-Chlor-thionaphthol-(1), [4-Chlor-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SH$. *B.* Aus dem aus 4-Chlor-naphthyl-(1)-magnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehenden Produkt durch Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Bis-[4-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 650; *A. ch.* [8] **15**, 17, 20). — Gelbgrünliche Krystalle (aus Alkohol). F: 43—44°.

Bis-[4-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}Cl_2S_2 = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus dem aus 4-Chlor-naphthyl-(1)-magnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehenden Produkt durch Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser, neben 4-Chlor-thionaphthol-(1) (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] 31, 650; *A. ch.* [8] **15**, 17, 20). — Nadeln (aus Äther). F: 121—122°.

Bis-[5-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}Cl_2S_2 = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Bromids der 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit konz. Jodwasserstoffsäure (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 560). — Schuppen. F: 173—174°. Äußerst schwer löslich in Alkohol und Aceton.

Bis-[8-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}Cl_2S_2 = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids der 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1), gelöst in Eisessig, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (CLEVE, *B.* **23**, 963). — Tafeln (aus Alkohol). F: 110°.

4-Brom-thionaphthol-(1), [4-Brom-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_7BrS = C_{10}H_6Br \cdot SH$. *B.* Aus dem aus 4-Brom-naphthyl-(1)-magnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehenden Produkt durch Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Bis-[4-brom-naphthyl-(1)]-disulfid (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 649; *A. ch.* [8] **15**, 19). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 55—56°.

Bis-[4-brom-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}Br_2S_2 = C_{10}H_6Br \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus dem aus 4-Brom-naphthyl-(1)-magnesiumbromid und Schwefel in Äther entstehenden Produkt durch Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser, neben 4-Brom-thionaphthol-(1) (T., *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 649; *A. ch.* [8] **15**, 19). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 131—132°.

Bis-[4-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorids der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1), gelöst in Eisessig, mit Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* **23**, 960). — Grünlichgelbe Schuppen. F: 186°. Sehr schwer löslich.

Bis-[5-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. CLEVE, *B.* **21**, 1099. — *B.* Aus dem Chlorid der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) in heißem Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* **20**, 1535). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 167°. Sehr schwer löslich.

Bis-[x-nitro-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen der aus naphthalinsulfonsaurem Kalium und Kaliumferrocyanid in geringer Menge entstehenden Verbindung $C_{30}H_{20}OS$ (Syst. No. 1526) mit Salpetersäure (D: 1,21) auf 130—140° (EKSTRAND, *B.* **17**, 2604; *J. pr.* [2] **38**, 143). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 230—231°. Unlöslich in Alkalien, Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig.

Bis-[7-chlor-8-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{10}O_4N_2Cl_2S_2 = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_5Cl\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine heiße eisessigsaure Lösung des Chlorids der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 78). — Krystallpulver. F: 244°. Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Seleno-α-naphthol, α-Naphthyl-selenmercaptan $C_{10}H_8Se = C_{10}H_7\cdot SeH$. *B.* Bei der Einw. von salzsäurehaltigem Wasser auf das aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Selen in Äther entstehende Produkt, neben α.α-Dinaphthyldiselenid (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **29**, 763; **35**, 670; *A. ch.* [8] **15**, 36, 40). — Rötliche Flüssigkeit. Destilliert nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Kp_{20}: 165—167°. Schwerer als Wasser.

Benzyl-α-naphthyl-selenid $C_{17}H_{14}Se = C_{10}H_7\cdot Se\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzyljodid auf das aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Selen in Äther entstehende Produkt (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 671). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 68—69°. — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangerote Nadeln (aus Äther). F: 118°.

α.α-Dinaphthylselenid $C_{20}H_{14}Se = C_{10}H_7\cdot Se\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus Quecksilber-di-α-naphthyl und fein gepulvertem Selen unter 12 mm Druck auf 190° (LYONS, BUSH, *Am. Soc.* **30**, 832). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 114°. Schwer löslich in absol. Alkohol. Zersetzt sich bei der Einw. von Luft und Licht.

α.α-Dinaphthylselenid-dichlorid $C_{20}H_{14}Cl_2Se = (C_{10}H_7)_2SeCl_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine äther. Lösung von α.α-Dinaphthylselenid (LYONS, BUSH, *Am. Soc.* **30**, 833). — Farblose Prismen (aus Xylol). F: 130°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Isoamylalkohol, leicht löslich in Xylol.

α.α-Dinaphthylselenid-dibromid $C_{20}H_{14}Br_2Se = (C_{10}H_7)_2SeBr_2$. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge Brom auf eine warme alkoh. Lösung von α.α-Dinaphthylselenid (L., B., *Am. Soc.* **30**, 832). — Weiße Nädelchen (aus CS_2). F: 183°. Löslich in CS_2 und Isoamylalkohol. — Bleibt beim Kochen mit 15%iger Natronlauge unverändert; beim Erhitzen mit 25%iger Natronlauge auf 90° wird Brom abgespalten und α.α-Dinaphthylselenid zurückgebildet.

α.α-Dinaphthyldiselenid $C_{20}H_{14}Se_2 = (C_{10}H_7)_2Se_2$. *B.* Bei der Einw. von salzsäurehaltigem Wasser auf das aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Selen in Äther entstehende Produkt, neben Seleno-α-naphthol (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **29**, 763; **35**, 670). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°.

α.α-Dinaphthyltellurid $C_{20}H_{14}Te = (C_{10}H_7)_2Te$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Quecksilber-di-α-naphthyl und gepulvertem Tellur unter 16 mm Druck auf 190—198° (LYONS, BUSH, *Am. Soc.* **30**, 833). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 126,5°.

α.α-Dinaphthyltellurid-dichlorid $C_{20}H_{14}Cl_2Te = (C_{10}H_7)_2TeCl_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine äther. Lösung von α.α-Dinaphthyltellurid (L., B., *Am. Soc.* **30**, 834). — Farblose Krystallkörner (aus Xylol). F: 265°. Schwer löslich in Xylol, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

α.α-Dinaphthyltellurid-dibromid $C_{20}H_{14}Br_2Te = (C_{10}H_7)_2TeBr_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf eine alkoh. Lösung von α.α-Dinaphthyl-tellurid (L., B., *Am.*

Soc. **30**, 834). — Citronengelbe Körner (aus Schwefelkohlenstoff); gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 244°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther.

2. ***2-Oxy-naphthalin, β-Naphthol, Naphthol-(2)*** $C_{10}H_8O$ = [Strukturformel: Naphthalinring mit OH].

Bildung, Darstellung.

β-Naphthol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle, ist daher im Steinkohlenteer enthalten (K. E. SCHULZE, *A.* **227**, 150). — Über Bildung von β-Naphthol aus Naphthalin durch Erhitzen mit Luft und Wasserdampf vgl. WALTER, D. R. P. 168291; *C.* **1909** I, 1199. β-Naphthol entsteht durch Verschmelzen von β-naphthalinsulfonsauren Salzen mit Ätzalkalien (SCHAEFFER, *A.* **152**, 280, 282; MAIKOPAR, Ж. **1**, 123; *Z.* **1869**, 215; WALLACH, WICHELHAUS, *B.* **3**, 846 Anm. 2). Neben Thio-β-naphthol und anderen Produkten aus β-naphthalinsulfonsaurem Natrium beim Erhitzen mit KSH (besonders K_2S-haltigem) unter Druck (SCHWALBE, *B.* **39**, 3103). Als Schwefligsäureester aus β-Naphthylamin durch Erhitzen mit viel wäßr. Disulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). Aus β-Naphthylamin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (LIEBERMANN, PALM, *A.* **183**, 288). Aus 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1088) beim Schmelzen sowie bei längerem Kochen mit Wasser (KAUFFMANN, *B.* **15**, 808, 807; R. SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2701; vgl. NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275); desgl. beim Erhitzen mit Disulfitlösung (BUCHERER, *C.* **1902** II, 990). Aus 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1088) beim Erhitzen mit Disulfitlösung (BUCHERER, *C.* **1902** II, 990; *J. pr.* [2] **71**, 445).

Technische Darstellung. Man erhitzt in einem gußeisernen Kessel trocknes β-naphthalinsulfonsaures Natrium mit 3 Tln. Ätznatron auf 300—320°. Nach Beendigung der Reaktion bildet die Schmelze 2 Schichten, deren obere wesentlich aus β-Naphtholnatrium besteht. Man löst die Schmelze in Wasser, fällt das β-Naphthol mit Säure aus und reinigt es durch Destillation (vgl. *Frdl.* **1**, 7).

Physikalische Eigenschaften.

Tafeln. Monoklin prismatisch (GROTH, *A.* **152**, 285; LIWEH, *Z. Kr.* **11**, 249; *J.* **1886**, 1285; NEGRI, *G.* **23** II, 381; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 374). Fast geruchlos, von brennendem Geschmack, stark zum Niesen reizend (SCHAEFFER, *A.* **152**, 282). F: 122° (SCHAE.), 123° (MAIKOPAR, Ж. **1**, 124; *Z.* **1869**, 216; *J.* **1869**, 490). Sublimiert in Blättchen (SCHAE.; MAI.). Kp: 285—286° (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 611). Schwer mit Wasserdampf flüchtig (SCHAE.). D_4 (fest): 1,217 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1813); D (fest): 1,251 (RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 724, 727). Schwer löslich in siedendem Wasser (SCHAE.) und in Petroläther (SCHWALBE, *B.* **39**, 3103), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (SCHAE.); über die Löslichkeit in Benzol s. auch KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 882. Schwach grün löslich in verflüssigtem Ammoniak; gelb löslich in verflüssigtem SO_2 (CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 482, 481). Schmelzpunkte, Dichten und Dielektrizitätskonstanten der Gemische von β-Naphthol und Naphthalin: RUD., *Ph. Ch.* **66**, 728. Erstarrungstemperaturen der Gemische von β-Naphthol und Naphthalin: KÜSTER, *Ph. Ch.* **17**, 361. Kurven für Schmelzung, Erstarrung und spontane Krystallisation der Gemische von β-Naphthol und Naphthalin: MIERS, ISAAC, *Soc.* **93**, 935. Dampfdrucke der Lösungen von β-Naphthol in Naphthalin: SPERANSKI, *Ph. Ch.* **46**, 76; PERMAN, DAVIES, *Soc.* **91**, 1118. Schmelzpunkte, Dichten und Dielektrizitätskonstanten der Gemische von β-Naphthol und Anthracen: RUD. Schmelztemperaturen der Gemische von β-Naphthol und Pikrinsäure: KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 674. Gleichgewicht zwischen β-Naphthol, Pikrinsäure und Wasser: KU., *Ph. Ch.* **23**, 90; **25**, 419. Gleichgewicht zwischen β-Naphthol, Pikrinsäure und Benzol: KU., *Ph. Ch.* **24**, 441; **25**, 419. Kryoskopisches Verhalten des β-Naphthols in Eisessig: PATERNÒ, *G.* **19**, 652, in Benzol: PA.; AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 897, in p-Dibrombenzol: AU., *Ph. Ch.* **42**, 630. Ebullioskopisches Verhalten in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 398, in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 472. Lichtbrechung der alkoh. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 342. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. β-Naphthol ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1190,3 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 513; *A. ch.* [7] **21**, 541). Wärmeleitfähigkeit: LEES, *C.* **1905** I, 652. Kathodenluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1908** II, 1406; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 363. Dielektrizitätskonstante: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 724, 727. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **6**, 317. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. β-Naphthol, in fein verteiltem Zustande einem Strom trocknen Ammoniaks ausgesetzt, nimmt 1 Mol.-Gew. NH_3 auf (HANTZSCH, *B.* **40**, 3799). Geschwindigkeit der Absorption von (luftverdünntem) NH_3: HA., *Ph. Ch.* **49**, 314. Salzbildung mit

NH_3 in Toluol: *B.* **40**, 3798. Wärmetönung bei der Neutralisation von β-Naphthol durch Natron: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 203.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. β-Naphthol wird bei mehrtägigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 350—400° nicht erheblich angegriffen; es entsteht nur wenig β-Dinaphthylenoxyd (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 2376) (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 200). Zersetzung von Metall-β-naphtholaten durch Wärme s. S. 631. Verhalten von β-Naphthol gegen Teslaströme: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 724.

Oxydation. β-Naphthol liefert bei längerem Kochen an der Luft β-Dinaphthylenoxyd neben β.β-Dinaphthyläther (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 200); beim Leiten von Luft durch siedendes β-Naphthol wurde das Auftreten von etwas Kohlendioxyd beobachtet (ME., WEI.). β-Naphthol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). — Bei der Oxydation von β-Naphthol mit $FeCl_3$ in wäßr. (DIANIN, Ж. **6**, 187; *B.* **6**, 1252; JULIUS, *Ch. I.* **10**, 98) oder äther. (WALDER, *B.* **15**, 2166) Lösung oder mit Kupferacetat (-formiat oder -chlorid) in wäßr. Lösung (FOSSE, *Bl.* [3] **19**, 610) entsteht 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') (β-Dinaphthol) (Syst. No. 569). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Bleioxyd bildet sich β-Dinaphthylenoxyd (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 138; vgl. ECKSTEIN, *B.* **38**, 3661). Bei der Oxydation von β-Naphthol mit alkal. Permanganatlösung erhielten EHRLICH, BENEDIKT (*M.* **9**, 528) und EH. (*M.* **10**, 116) Zimtsäure-o-carbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, geringe Mengen einer Säure $C_{20}H_{12}O_4$ (S. 640), einen nicht näher untersuchten Farbstoff und Harze. Bei energischerer Oxydation mit alkal. Permanganatlösung gelangte HENRIQUES (*B.* **21**, 1618) zu Phthalonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. Durch sukzessive Oxydation mit Permanganat in alkalischer und mit MnO_2 in saurer Lösung wird β-Naphthol in Phthalsäure übergeführt, aber nicht so quantitativ wie dies bei α-Naphthol (s. S. 597) der Fall ist (HENR.). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Alkalien (mit schmelzenden Alkalien oder mit Alkalilaugen unter Druck) und Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Mangansuperoxyd oberhalb 200° entstehen Phthalsäure, Benzoesäure, sowie zu diesen oxydierbare Zwischenprodukte (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 138790, 139956; *C.* **1903** I, 546, 857). Einw. von Chlorkalklösung auf β-Naphthol: EDLEFSEN, *A. Pth.* **52**, 436.

Reduktion. Bei der Destillation von β-Naphthol mit Zinkstaub entsteht Naphthalin (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 57). Reduktion durch Phosphor s. S. 630. β-Naphthol liefert bei Behandlung mit Natrium in siedendem Amylalkohol ac.Tetrahydro-β-naphthol (S. 579) und (weniger) ar.Tetrahydro-β-naphthol (S. 579) (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 197, 205; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 885). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unterhalb 200° ein Dekahydro-β-naphthol vom Schmelzpunkt 75° (S. 67) (LEROUX, *C. r.* **140**, 590; *A. ch.* [8] **21**, 484, 488); wird bei 230° durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 hauptsächlich zu einem Dekahydro-β-naphthol vom Schmelzpunkt 99—100° (S. 68) reduziert (IPATJEW, *B.* **40**, 1286, 1288).

Halogenierung. Beim Leiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphthol bilden sich 1-Chlor-2-oxy-naphthalin (CLEVE, *B.* **21**, 895; ZINCKE, *B.* **21**, 3384), 1.1-Dichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 648) (ZI., *B.* **21**, 3384, 3541) und schließlich 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 644) (ZI., *B.* **21**, 3550). Behandelt man Natrium-β-naphtholat, in Schwefelkohlenstoff suspendiert, mit Chlor, bis deutliche Chlorwasserstoffentwicklung einsetzt, so resultiert 1-Chlor-2-oxy-naphthalin (SCHALL, *B.* **16**, 1901). Eben dieses entsteht, wenn man auf Alkali-β-naphtholat-Lösung in der Kälte die molekulare Menge Natriumhypochloritlösung einwirken läßt (KALLE & Co., D. R. P. 168824; *C.* **1906** I, 1307). Über Chlorierung von β-Naphthol durch Sulfurylchlorid s. S. **629**. — β-Naphthol liefert in eisessigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom 1-Brom-2-oxy-naphthalin (SMITH, *Soc.* **35**, 789), mit 2 Mol.-Gew. Brom 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **59**, 225; **63**, 136; *B.* **24** Ref., 705, 719), mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Brom 1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin (ARM., ROSS., *Chem. N.* **63**, 137, 295; *B.* **24** Ref., 720) und mit etwas mehr als 4 Mol.-Gew. Brom 1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin (ARM., ROSS., *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 720; vgl. SMITH, *Soc.* **35**, 791). Trägt man bei 0° in überschüssiges Brom, in dem man 2—3 g Aluminium gelöst hatte, 10 g β-Naphthol ein, so entsteht ein Pentabrom-2-oxy-naphthalin (FLESSA, *B.* **17**, 1480). — Tropft man eine heiße essigsaure Lösung von 35,2 g Jod in eine kalte essigsaure Lösung von 20 g β-Naphthol, 20 g Bleizucker und 20 g entwässertem Natriumacetat, so erhält man 1-Jod-2-oxy-naphthalin (MELDOLA, *Soc.* **47**, 525). Auch beim Übergießen von Jodstickstoff mit einer Lösung von β-Naphthol in Natronlauge entsteht 1-Jod-2-oxy-naphthalin (LEPETIT, *G.* **20**, 107). 1 Mol.-Gew. β-Naphthol verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung 3 At.-Gew. Jod (ORLOW,

Ж. 39, 1205; *C.* 1907 I, 1194). Einw. von Jod auf alkal. β-Naphthollösungen: MESSINGER, VORTMANN, *B.* 22, 2322; BAYER & Co., D. R. P. 49739; *Frdl.* 2, 506.

Nitrosierung und Nitrierung. Flüssige salpetrige Säure wirkt auf β-Naphthol mit explosionsartiger Heftigkeit ein (J. SCHMIDT, *B.* 33, 3245). Behandelt man eine mit Nitrit versetzte Lösung von β-Naphthol in Alkali mit verd. Schwefelsäure (FUCHS, *B.* 9, 1026; GROVES, *Soc.* 45, 295; LAGODZINSKI, HARDINE, *B.* 27, 3076) oder setzt man die Lösung von β-Naphthol in Alkali zu einer Nitrosylsulfatlösung (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 32, 47; *A.* 199, 146; ILJINSKI, *B.* 17, 2584) oder kocht man β-Naphthol in alkoh. Lösung mit Zinkchlorid und wäßr. Nitritlösung (HENRIQUES, IL., *B.* 19, 705; vgl. KÖHLER, D. R. P. 25469; *Frdl.* 1, 335) oder läßt man auf β-Naphthol in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung Amylnitrit einwirken (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 803), so entsteht Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthol) (Syst. No. 674). Leitet man die aus As_2O_3 und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase (ungetrocknet) in eine gekühlte äther. Lösung von β-Naphthol ein und läßt die Lösung ca. 48 Stdn. stehen, so wird 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin erhalten (J. SCHMIDT, *B.* 33, 3245). β-Naphthol liefert in alkoh. Lösung beim Nitrieren mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* 3, 846). Bei der Nitrierung von β-Naphthol mit Diacetylorthosalpetersäure unter Kühlung entsteht 1-Nitro-2-oxy-naphthalin (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* 1903 II, 1109).

Einwirkung von Schwefel, Schwefelchloriden, Schwefelsäure und ihren Chloriden. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol mit ca. 1 At.-Gew. Schwefel auf 175—180° entsteht Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid (Syst. No. 562) (ONUFROWICZ, *B.* 29, 3363). Erhitzt man dieselben Mengen β-Naphthol und Schwefel unter allmählichem Zusatz von PbO, am besten in Nitrobenzol (ULLMANN, BÜHLER, *C.* 1906 I, 59), auf ca. 170°, so erhält man Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (DAHL & Co., D. R. P. 35788; *Frdl.* 1, 537; ONU., *B.* 21, 3560). Beim Kochen von β-Naphthol, gelöst in Natronlauge, mit überschüssigem Schwefel bilden sich Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid (LANGE, *B.* 21, 261; HENRIQUES, *B.* 27, 2998). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit einem Gemenge von Schwefel und Schwefelnatrium auf 250° gelangt man zu einem braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 101541; *C.* 1899 I, 1091). Beim Eintröpfeln von S_2Cl_2, gelöst in Chloroform, in eine Lösung von β-Naphthol in Chloroform entstehen Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, -disulfid und -tetrasulfid (HENR., *B.* 27, 2993; vgl. ONU., *B.* 23, 3364). SCl_2 liefert mit β-Naphthol in Schwefelkohlenstoff Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (TASSINARI, *G.* 17, 94; vgl. HENR.). Behandelt man β-Naphthol mit 2—2½ Tln. 90—92%iger Schwefelsäure kurze Zeit bei ca. 40°, so erhält man vorwiegend 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1557) (TOBIAS, D. R. P. 74688; *Frdl.* 3, 440; vgl. ARMSTRONG, *B.* 15, 202, 207; NIETZKI, *B.* 15, 305). Läßt man die konz. Schwefelsäure bei etwas höherer Temperatur oder längere Zeit bei niedriger Temperatur auf β-Naphthol einwirken, so entstehen als Hauptprodukte 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) und 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), und zwar liefert längere Einw. bei Zimmertemperatur (LEONHARDT & Co., D. R. P. 33857; *Frdl.* 1, 375; vgl. TOBIAS) oder kurze Einw. bei 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* 1, 364; vgl. ARMST.) überwiegend 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Erhitzen auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung überwiegend 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (SCHAEFFER, *A.* 152, 296). Wie GREEN (*Soc.* 55, 37; *B.* 22, 724) fand, bildet sich bei 2—3 stdg. Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthol mit 0,7 Tln. 100%iger Schwefelsäure auf 100—105° neben der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) auch 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7). Erhält man die Temperatur bei Anwendung von ca. 3 Tln. konz. (oder rauchender) Schwefelsäure und 1 Tl. β-Naphthol 12 Stdn. auf 100—110°, so bilden sich vorwiegend 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) und 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) (GRIESS, *B.* 19, 1956; Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 377); letztere Säure erhält man in überwiegender Menge, wenn die Sulfurierung von β-Naphthol bei nicht mehr als 60° mehrere Tage durchgeführt wird (Höchster Farbw. 36491; *Frdl.* 1, 381). Steigert man schließlich bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure die Temperatur noch höher (sulfuriert man z. B. mit 4—5 Tln. rauchender Säure von 20% SO_3 bei 140—160°), so entsteht 2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8) (Höchster Farbw., D. R. P. 22038; *Frdl.* 1, 387; LEVINSTEIN, *B.* 19, 462; vgl. LIMPACH, *B.* 16, 726). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 1 Mol.-Gew. β-Naphthol in Schwefelkohlenstofflösung wird 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) gebildet (ARMST.; vgl. TOBIAS). Gibt man Chlorsulfonsäure unter Kühlung zu Pyridin in CS_2 und trägt dann β-Naphthol ein, so bildet sich das Pyridinsalz der β-Naphthylschwefelsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 25, 49). Bei gelindem Erwärmen von β-Naphthol mit Sulfurylchlorid in CS_2 entsteht 1-Chlor-2-oxy-naphthalin (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* 59, 225; *B.* 24 Ref., 705).

Die Einw. von Selenylchlorid $SeOCl_2$ auf β-Naphthol führt zu Bis-[β-oxy-naphthyl]-selenid $Se(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 562) (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* 30, 2825).

Einwirkung von Ammoniak usw. Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Natriumamid und Naphthalin auf 220° entsteht hauptsächlich 2-Oxy-5-amino-naphthalin; daneben erhält man etwas 2-Oxy-7-amino-naphthalin sowie geringe Mengen eines 2-Oxy-x-amino-

naphthalins (SACHS, D. R. P. 181333; *C.* **1907** I, 1651; *B.* **39**, 3020). Bei längerem Erhitzen von β-Naphthol mit trocknem Ammoniak auf 150—160° bilden sich β-Naphthylamin und β.β-Dinaphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* 1, 411; vgl. GRAEBE, *B.* **13**, 1850; MERZ, WEITH, *B.* 14, 2343). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit der 4-fachen Menge (vorteilhaft wasserhaltigem) Calciumchlorid-Ammoniak auf ca. 270° erhält man als Hauptprodukt β-Naphthylamin (MERZ, WEITH, BENZ, *B.* **14**, 2344; BENZ, *B.* **16**, 9, 21). Verwendet man statt Calciumchlorid-Ammoniak Zinkchlorid-Ammoniak, so gewinnt man dagegen überwiegend β.β-Dinaphthylamin (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1300; MERZ, WEITH, BENZ; BENZ). β-Naphthol gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniumformiat (Natriumformiat + Salmiak) auf 250° (unter Entwicklung von Kohlenoxyd) vornehmlich β-Naphthylamin (CALM, *B.* **15**, 616). Erhitzt man β-Naphthol mit überschüssigem Ammoniumacetat auf 270—280°, so erhält man viel β-Acetnaphthalid, daneben wenig β.β-Dinaphthylamin und etwas β-Naphthylamin; bei Anwendung von weniger Ammoniumacetat nimmt die Bildung von β.β-Dinaphthylamin zu (MERZ, WEITH, CALM, *B.* **14**, 2343; CALM, *B.* **15**, 610, 614). Auch durch Erhitzen von β-Naphthol mit fertigem Acetamid im Überschuß auf 270° läßt sich die Überführung von viel β-Naphthylamin neben nur wenig β.β-Dinaphthylamin bewerkstelligen (MERZ, WEITH, CALM; CALM). Durch Erwärmen von β-Naphthol mit Ammoniumsulfit- und Ammoniaklösung auf 100—150° im Autoklaven gelangt man in glatter Weise zum β-Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 349; BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 88).

Einw. von Jodstickstoff auf β-Naphthol s. S. 628. Reaktion zwischen β-Naphthol und Phospham s. u.

β-Naphthol gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 160° β-Naphthylhydrazin (L. HOFFMANN, *B.* **31**, 2909; vgl. auch FRANZEN, *B.* **38**, 266).

Einwirkung von Phosphor, seinen Halogeniden, Oxy- und Sulfohalogeniden usw. β-Naphthol liefert beim Erhitzen mit rotem Phosphor auf 200° in offenen Gefäßen β.β-Dinaphthyläther, im Druckrohr Naphthalin (WICHELHAUS, *B.* **36**, 2942). — β-Naphthol gibt beim Erhitzen mit Phospham auf 400° unter Druck β.β-Dinaphthylamin (VIDAL, D. R. P. 64346; *Frdl.* **3**, 13; *C. r.* **115**, 123). — Bei längerem gelinden Erwärmen von 60 g β-Naphthol mit 200 g PCl_3 bildet sich Phosphorigsäure-β-naphthylester-dichlorid (KUNZ, *B.* **27**, 2563). Natrium-β-naphtholat wird in Toluol durch die theoretische Menge PCl_3 leicht in β-Chlornaphthalin verwandelt; als Nebenprodukte entstehen Phosphorigsäureester des β-Naphthols, sowie β.β-Dinaphthyläther (DARZENS, BERGER, *C. r.* **148**, 787; *Bl.* [4] **5**, 786). Durch gelindes Erwärmen von β-Naphthol mit PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Kalilauge wird Phosphorsäure-tri-β-naphthylester erhalten (SCHAEFFER, *A.* **152**, 289). Erhitzt man bei dieser Reaktion stärker, so gewinnt man β-Chlor-naphthalin (CLEVE, JUHLIN-DANNFELT, *Bl.* [2] **25**, 258; RYMARENKO, Ж. **8**, 139; *B.* **9**, 664), neben etwas dichloriertem Naphthalin (RY.). Beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. β-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150° entsteht zunächst Phosphorsäure-tri-β-naphthylester-dichlorid, das sich oberhalb 310° unter Bildung von β-Chlor-naphthalin zersetzt (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 158). BERGER (*C. r.* **141**, 1027; *Bl.* [3] **35**, 29) erhielt bei Einw. der gleichmolekularen Menge PCl_5 auf β-Naphthol unterhalb 130° (Wasserbad) in fast quantitativer Menge β.β-Dinaphthyläther, oberhalb 130° (bei nachfolgender Behandlung mit Wasser) in mäßiger Ausbeute β-Chlornaphthalin neben einem Gemisch von isomeren Dichlornaphthalinen, β.β-Dinaphthyläther und etwas Phosphorsäure-di-β-naphthylester; bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf 2 Mol.-Gew. β-Naphthol oberhalb 130° nahm die Bildung von β-Chlor-naphthalin zu. Die Einw. der theoretischen Menge PCl_5 auf Natrium-β-naphtholat in Toluol führt zu viel β.β-Dinaphthyläther neben wenig β-Chlor-naphthalin und Phosphorsäureestern des β-Naphthols (DARZ., BERG.). Bei langem Erhitzen gleichmolekularer Mengen β-Naphthol und $POCl_3$ erhält man Phosphorsäure-β-naphthylester-dichlorid neben einem Produkt (Phosphorsäure-di-β-naphthylester-chlorid), das durch Kochen mit verd. Alkalilauge in Phosphorsäure-di-β-naphthylester übergeht (KUNZ, *B.* **27**, 2564, 2565). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. β-Naphthol mit etwa 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ bildet sich Phosphorsäure-tri-β-naphthylester (HEIM, *B.* **16**, 1768). Schüttelt man 3 Mol.-Gew. β-Naphthol, gelöst in 10 %iger Natronlauge, mit etwa 1 Mol.-Gew. $POCl_3$, so entsteht als Hauptprodukt Phosphorsäure-tri-β-naphthylester und in geringerer Menge Phosphorsäure-di-β-naphthylester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2377). Das Einwirkungsprodukt von $PSCl_3$ auf eine alkal. β-Naphthollösung enthält in vorwiegender Menge Monothiophosphorsäure-O-β-naphthylester-dichlorid neben Monothiophosphorsäure-O.O-di-β-naphthylesterchlorid (isoliert als entsprechende Amide) (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1110).

Durch Einw. von Arsentrichlorid auf Natrium-β-naphtholat in Äther erhält man Arsenigsäure-tri-β-naphthylester (FROMM, *B.* **28**, 622).

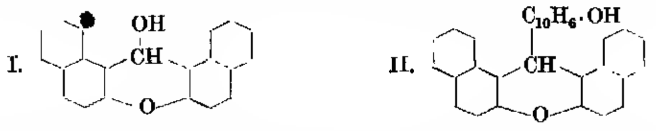
Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf β-Naphthol. Siliciumtetrachlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem β-Naphthol Orthokieselsäuretetra-β-naphthylester (HERTKORN, *B.* **18**, 1697). Analog reagiert $TiCl_4$ (LÉVY, *A. ch.* [6]

25, 500). Durch Erhitzen von 7,4 g β-Naphthol mit 2 g Bortrichlorid und mit Benzol auf 160° entsteht Borsäure-tri-β-naphthylester (MICHAELIS, HILLRINGHAUS, *A.* **315**, 42), desgleichen durch Erwärmen von β-Naphthol mit Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2223). Destilliert man Aluminium-β-naphtholat, gewonnen durch Erhitzen von Aluminium mit β-Naphthol (noch verunreinigt durch unverändertes β-Naphthol), so erhält man β.β-Dinaphthyläther und Naphthalin (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 15). Die trockne Destillation von Calcium-β-naphthylat liefert neben β-Naphthol β-Dinaphthylenoxyd, Naphthalin und sehr kleine Mengen einer Verbindung $C_{21}H_{14}O$ (?) (Nadeln oder Blättchen; F: 300° bis 305°; in kochendem Alkohol fast unlöslich, sehr wenig löslich in heißem Eisessig) (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1122). — Beim Erhitzen von β-Naphthol mit 2 Tln. Zinkchlorid auf 180° bis 220° entsteht β.β-Dinaphthyläther (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 199). Durch Behandlung von 1 Mol.-Gew. Kalium-β-naphtholat in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid erhält man [2-Oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberchlorid $HO\cdot C_{10}H_6\cdot HgCl$ (Syst. No. 2350), mit $^1/_2$ Mol.-Gew. $HgCl_2$ Quecksilber-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)] $(HO\cdot C_{10}H_6)_2Hg$ (Syst. No. 2342) (DESESQUELLE, *Bl.* [3] **11**, 264; vgl. DIMROTH, *B.* **31**, 2155; s. auch POUCHET, *C. r.* **106**, 276). Mit 1 Mol.-Gew. Quecksilberacetat in Eisessiglösung gewinnt man [2-Oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberacetat (BAMBERGER, *B.* **31**, 2624). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Mineralsäuren entsteht β.β-Dinaphthyläther, so beim Leiten von Chlorwasserstoff durch siedendes β-Naphthol (GRAEBE, *B.* **13**, 1851; *A.* **209**, 148; MERZ, WEITH, *B.* **14**, 199), beim Erhitzen von β-Naphthol mit Salzsäure (D: 1,16) oder mit verd. Schwefelsäure auf 200° unter Druck, sowie (vorteilhaft) beim Kochen mit 15—20 Tln. Schwefelsäure (D: 1,40) im offenen Gefäß (GRAEBE).

Einwirkung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Styrol gibt bei der Kondensation mit β-Naphthol durch Eisessig-Schwefelsäure Methyl-phenyl-[β-oxy-naphthyl]-methan, das als Benzoesäureester (Syst. No. 900) isoliert wurde (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3899).

Beispiele für die Einwirkung halogenierter Kohlenwasserstoffe. Aus β-Naphthol und Methylchlorid bei ca. 300° entsteht Methyl-β-naphthyl-äther (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 107); dieser bildet sich auch beim Erhitzen von β-Naphthol mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol (MARCHETTI, *G.* **9**, 545; *J.* **1879**, 543; STAEDEL, *A.* **217**, 43). Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge erhält man Äthyl-β-naphthyl-äther (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 162), desgl. mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (SCHAEFFER, *A.* **152**, 286). Erhitzen von Kalium-β-naphtholat mit Brombenzol und etwas Kupfer auf 240° liefert Phenyl-β-naphthyl-äther (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 92). Beim Erwärmen einer Lösung von β-Naphthol in wäßr.-alkoh. Kalilauge mit Benzylchlorid entsteht Benzyl-β-naphthyl-äther (STAEDEL). Beim Erwärmen von β-Naphthol und Benzylchlorid mit Zink in Benzol oder Alkohol bildet sich x-Benzyl-naphthol-(2) (Syst. No. 542) (BAKUNIN, ALTIERI, *G.* **33** II, 488). Kalium-β-naphtholat reagiert mit α-Brom-naphthalin in Gegenwart von etwas Kupfer bei 200—250° unter Bildung von α.β-Dinaphthyläther (ULL., SPO.). — Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Methylenjodid und Natronlauge unter Zusatz von Alkohol im Druckrohr im Wasserbade entsteht Methylenglykol-di-β-naphthyläther (KOELLE, *B.* **13**, 1953). Äthylenbromid liefert beim Erwärmen mit β-Naphthol und verd. alkoh. Natronlauge Äthylenglykol-di-β-naphthyläther und [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther (KOELLE). Benzalchlorid gibt bei Einw. auf β-Naphthol ms-Phenyl-dinaphthopyran $C_6H_5\cdot CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$ (Syst. No. 2377) (MACKENZIE, JOSEPH, *Soc.* **85**, 793). Benzophenonchlorid liefert mit β-Naphthol in siedendem Xylol Di-β-naphthoxy-diphenyl-methan $(C_6H_5)_2C(O\cdot C_{10}H_7)_2$ (Syst. No. 652) (CLOUGH, *Soc.* **89**, 776). Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid mit β-Naphthol und alkoh. Natriumäthylat bildet sich Anhydro-diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol (Syst. No. 660) (CLOUGH). — Bei der Einw. von Chloroform und Natronlauge auf β-Naphthol entstehen 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Syst. No. 751) (ROUSSEAU, *C. r.* **94**, 133; *A. ch.* [5] **28**, 148; KAUFFMANN, *B.* **15**, 805), das Dinaphthopyranol, Formel I (Syst. No. 2394), dessen Äther $O{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}CH\cdot O\cdot CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$, das ms-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-dinaphthopyran, Formel II (Syst. No. 2395) und vielleicht wenig Dinaphthopyran (Syst. No. 2376) (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 373; **27**, 500; *C. r.* **132**, 695; **134**, 663; *A. ch.* [8] **2**, 248, 262, 264, **280**, 281, 323; vgl. ROU.; KAU.). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthol

$C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_5$ … :O



und Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedendem wäßr. Alkohol erhält man das Anhydrid des Orthobenzoesäure-di-β-naphthylesters $[C_6H_5\cdot C(O\cdot C_{10}H_7)_2]_2O$ (Syst. No. 906) (DOEBNER, *A.* **257**, 59).

Beispiele für die Einwirkung von Nitroso- und Nitroderivaten von Kohlenwasserstoffen. β-Naphthol liefert mit Nitrosobenzol und Soda Naphthochinon-(1.2)-anil-(1) (Syst. No. 1604) (H. EULER, *B.* **39**, 1040). — Beim Erhitzen von β-Naphthol mit o-Nitro-benzylchlorid, Zinnchlorür und wäßr.-alkoh. Salzsäure entsteht das Benzoacridin (Naphthacridin), Formel I (Syst. No. 3091) (BAEZNER, *B.* **37**, 3078). Verwendet man statt o-Nitro-benzylchlorid

I. [Formel: Benzoacridin, CH, N]   II. [Formel: Amino-benzoacridin, CH, N, NH_2]

2.4-Dinitro-benzylchlorid, so erhält man das Amino-benzoacridin, Formel II (Syst. No. 3401) (BAEZ.).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. β-Naphthol gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure fast quantitativ Methyl-β-naphthyl-äther (GATTERMANN, *A.* **244**, 72; DAVIS, *Soc.* **77**, 37). Läßt sich durch Alkohol und HCl in Äthyl-β-naphthyläther überführen (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1428; LAMPE, *B.* **42**, 1416), besser durch Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (GATT.; DAV.). Beim Kochen von β-Naphthol mit Acetonchloroform, Aceton und Ätznatron (LINK, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105), sowie beim Erwärmen mit Chloroform, Aceton und NaOH (LINK; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15 I**, 585; *G.* **36 II**, 336) entsteht α-[β-Naphthoxy]-isobuttersäure. Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Phenol und Bleioxyd erhält man neben viel β-Dinaphthylenoxyd etwas Phenylen-β-naphthylenoxyd (Syst. No. 2373) (GRAEBE, v. ARX, *A.* **209**, 145). β-Naphthol liefert beim Erhitzen mit 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid [3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (Syst. No. 566) (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3307). — Bei Einw. von Chlorwasserstoff-Eisessig auf ein Gemisch von β-Naphthol und Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther bildet sich Diphenyl-naphthofurandihydrid

[Formel: H_2C—$C(C_6H_5)_2$, O] oder [Formel: $(C_6H_5)_2C$—CH_2, O]

(Syst. No. 2377) (BUTTENBERG, *A.* **279**, 333). — Glycerin liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol und entwässertem Natriumacetat auf 200—210° Glycerin-mono-β-naphthyläther (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 957).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Kondensiert man Formaldehyd mit β-Naphthol durch Kochen in essigsaurer Lösung (HOSAEUS, *B.* **25**, 3214), durch Einw. von Salzsäure in essigsaurer (ABEL, *B.* **25**, 3478; MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 805) oder wäßr.-alkoh. (WOLFF, *B.* **26**, 84) Lösung, durch Behandlung mit Natriumacetat in alkoh. Lösung (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 439) oder durch Einw. von verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2412), so erhält man Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 569). Leitet man durch eine Suspension von 1 Mol.-Gew. Polyoxymethylen in einer eisessigsauren Lösung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol HCl, so entsteht Dinaphthopyran

[Formel: Dinaphthopyran, CH_2, O]

(Syst. No. 2376) (FOSSE, *Bl.* [3] **27**, 510; *A. ch.* [8] **2**, 283). Über Einw. von Formaldehyd auf β-Naphthol in Gegenwart von Natriumsulfit s. BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97. β-Naphthol gibt mit Formaldehydlösung und alkoh. Ammoniak Tris-[2-oxy-menaphthyl-(1)]-amin $(HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2)_3N$ (Syst. No. 1858), neben dem Formaldehyd-Additionsprodukt dieses Amins, $2C_{33}H_{27}O_3N + 6CH_2O + H_2O$, und einer gelben, bei 197° schmelzenden Verbindung (BETTI, *G.* **34 I**, 213). Über das Verhalten von β-Naphthol gegen Formaldehyd und wäßr. Ammoniak vgl. SPEIER, D. R. P. 99570; *C.* **1899 I**, 462. β-Naphthol reagiert mit Formaldehyd und Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung unter Bildung der Verbindung

[Formel: $CH_2\cdot N$, O, CH_2, OH]

(Syst. No. 4190) (BETTI, *G.* **36 I**, 388). Über die Einwirkung von Formaldehyd und Aminen auf β-Naphthol s. S. 635, 636, 637. Behandelt man β-Naphthol, Formaldehyd und p-Toluidin mit Natriumchromat in schwach saurer Lösung und spaltet das entstandene Kondensationsprodukt durch Kochen mit Säure, so erhält man 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901 I**, 652). β-Naphthol läßt sich auch durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes in 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) überführen (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900 I**, 523). β-Naphthol gibt mit Methylal in Gegenwart von einer Spur HCl schon bei gewöhnlicher Temperatur Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 970; *Bl.* [3] **25**, 577, 578; *A. ch.* [7] **23**, 488). Natrium-β-naphtholat setzt sich mit Chlordimethyläther zu Methoxymethyl-β-naphthyl-äther um (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1197; *C.* **1906 I**, 716). Erwärmt man 7 Tle. β-Naphthol und 3 Tle. Paraldehyd, gelöst in 15 Tle. Eisessig, nach Zusatz von 1 Tl. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, so entsteht Acetaldehyd-di-β-naphthylacetal $CH_3\cdot CH(O\cdot C_{10}H_7)_2$ (CLAISEN, *A.* **237**,

271; vgl. CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3010; CLAI., *B.* **19**, 3318). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Paraldehyd und etwas Eisessig auf 200° erhält man dagegen ms-Methyl-dinaphthopyran (Syst. No. 2376) (CLAI.; vgl. CLAUS, TR.), desgl. bei Zusatz von Salzsäure zu der alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. Paraldehyd (WOLFF, *B.* **26**, 84). Durch Einw. von Acetal auf β-Naphthol in Gegenwart einer Spur konz. Salzsäure bilden sich nebeneinander ms-Methyl-dinaphthopyran und Acetaldehyd-di-β-naphthylacetal (DEL.). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Chloracetal und etwas HCl wurde ms-Chlormethyl-dinaphthopyran erhalten (DEL.). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthol, Chloracetal und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung auf 170—200° gewinnt man β-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal (HESSE, *B.* **30**, 1439; STOERMER, *B.* **30**, 1701). Bei 8—10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthol, Chloracetal und von Kali, gelöst in der 10-fachen Menge absol. Alkohols, auf 200° entsteht β-Naphthofuran (Syst. No. 2370) (HESSE, *B.* **30**, 1438). Bei der Einw. von α.β-Dichlor-diäthyläther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ auf β-Naphthol erhält man ms-Chlormethyl-dinaphthopyran $C_{22}H_{15}OCl$ (Syst. No. 2376) (WISLICENUS, ZWANZIGER, *A.* **243**, 169). Die Kondensation von Chloralhydrat und β-Naphthol mittels konz. Schwefelsäure in Eisessig liefert ms-Trichlormethyl-dinaphthopyran (RUSSANOW, Ж. **23**, 220; *B.* **25** Ref., 333; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 66) und eine Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$ (S. 640) (RUSS.). Über die Einw. von Aceton und Chloroform auf β-Naphthol s. bei der Reaktion mit Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_3$, S. 632. Chloraceton setzt sich mit Natrium-β-naphtholat zu β-Naphthoxyaceton um (STOERMER, *A.* **312**, 311). Läßt man eine mit wenig rauchender Salzsäure versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. β-Naphthol in Eisessig einige Tage bei 0° stehen, so kann man zunächst Benzaldehyd-di-β-naphthylacetal $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_{10}H_7)_2$ isolieren (CLAISEN, *B.* **19**, 3317; *A.* **237**, 269). Läßt man 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, in viel Eisessig gelöst, mit etwas rauchender Salzsäure eine Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man Phenyl-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan $C_6H_5 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 573) (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 203). Erwärmt man aber das Gemisch von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit etwas Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade oder erhitzt es mit Eisessig auf 200°, so entsteht ms-Phenyl-dinaphthopyran (CLAISEN; vgl. TRZCIŃSKI, *B.* **17**, 499). Über ein gelbes, aus β-Naphthol, Benzaldehyd und konz. Schwefelsäure bei 200° bis 220° entstehendes Kondensationsprodukt („Melinointrisulfonsäure") vgl. TRZC., *B.* **16**, 2838; **17**, 499; CLAIS. — Beim Zusammenwirken von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol, 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und NH_3 in alkoh. Lösung entsteht die Benzalverbindung des 2-Oxy-1-[α-amino-benzyl]-naphthalins $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1862) (BETTI, *G.* **30** II, 312; vgl. BE., *G.* **33** I, 17). Läßt man alkoh. Ammoniak auf je 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, Isovaleraldehyd und β-Naphthol einwirken, so erhält man das Isobutyl-phenyl-naphthometoxazin-dihydrid (Syst. No. 4201) (BETTI, *G.* **33** I, 22). Diphenylacetaldehyd kondensiert sich mit β-Naphthol zu Diphenyl-naphthofurandihydrid $C_{24}H_{18}O$ (Syst. No. 2377) (BUTTENBERG, *A.* **279**, 333). — Chinon gibt mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthol ein Additionsprodukt (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). Beim Erwärmen von Chinondichlordiimid mit β-Naphthol in alkoh. Lösung entsteht das Farbsalz $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, dem als Leukoverbindung das Amino-ang.-β-α-naphthophenoxazin, Formel I (Syst. No. 4347) entspricht (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1745; KEHRMANN, *B.* **40**, 2074). β-Naphthol kondensiert sich mit Chinonoxim in Eisessig bei Gegenwart von $ZnCl_2$ zu der Zinkchlorid-Verbindung eines Farbsalzes, dem als Leukoverbindung das Oxy-ang.-β.α-naphthophenoxazin, Formel II (Syst. No. 4228) entspricht, unter gleichzeitiger Bildung alkalilöslicher indophenolartiger Farbstoffe; bei der Kondensation in Eisessig mit konz. Salzsäure entsteht dagegen eine Verbindung $C_{26}H_{15}O_3N$ (s. bei Chinonoxim, Syst. No. 671), neben alkalilöslichen Farbstoffen und etwas vom obigen Farbsalz (O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1807, 1814). Salicylaldehyd, p-Oxy-benzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Piperonal und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) geben mit β-Naphthol beim Erhitzen mit Eisessig auf 190—200° oder durch Behandlung mit HCl oder H_2SO_4 in Eisessig meso-substituierte Dinaphthopyrane (ROGOW, *B.* **33**, 3535; *J. pr.* [2] **72**, 320; FOSSE, *C. r.* **132**, 787; **137**, 860; *Bl.* [3] **27**, 532; *A. ch.* [8] **2**, 332). Nach TRZCIŃSKI (*B.* **16**, 2836) soll aus β-Naphthol, p-Oxy-benzaldehyd (ebenso wie aus Benzaldehyd) und konz. Schwefelsäure „Melinointrisulfonsäure" (s. o.) entstehen.

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Einw. von Ammoniumformiat auf β-Naphthol s. S. 630. Durch Einleiten von HCl in die mit Zinkchlorid versetzte absolut-ätherische Lösung von β-Naphthol und Blausäure und nachfolgende Zersetzung des ausgeschiedenen salzsauren Aldimids mit siedendem Wasser erhält man 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Syst. No. 751) (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Eisessig auf 240° entsteht β-Naphthylacetat (GRAEBE, *A.* **209**, 150). Dieses bildet sich auch, wenn man zu einer kaltgehaltenen Lösung von β-Naphthol in Eisessig Pyridin und Benzoylchlorid fügt oder β-Naphthol, gelöst in einem Gemisch von Eisessig und Pyridin, mit Phosgen behandelt (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 112), ferner beim Zusammenbringen von β-Naphthol mit Acetylchlorid (SCHAEFFER, *A.* **152**, 287), sowie beim Kochen von β-Naphthol mit Essigsäureanhydrid (MILLER, *B.* **14**, 1602 Anm.). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäureanhydrid: DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 343; *J.* **1895**, 393. Einw. von Ammoniumacetat und von Acetamid auf β-Naphthol s. S. 630. β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161) liefert bei Einw. von Natrium-β-naphtholat in Äther die Tetraacetylverbindung des [β-Naphthyl]-d-glykosids (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **34**, 2900), mit β-Naphthol und absol.-alkoh. Kalilauge [β-Naphthyl]-d-glykosid (RYAN, *Soc.* **75**, 1055). Verhalten von β-Naphthol gegen Diacetylorthosalpetersäure s. bei Nitrierung, S. 629. Reaktion mit Borsäure-essigsäureanhydrid s. S. 631. Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen β-Naphthol und Chloressigsäure mit Kalilauge bildet sich β-Naphthoxyessigsäure (SPICA, *G.* **16**, 441; SPITZER, *B.* **34**, 3192). Kalium-β-naphtholat setzt sich mit Chloracetamid zu β-Naphthoxyacetamid um (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Dichloressigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung und folgende Verseifung bildet sich Di-[β-naphthoxy]-essigsäure (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2799). Durch Erhitzen von Natrium-β-naphtholat mit α-Brom-propionsäure-äthylester entsteht α-[β-Naphthoxy]-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1389). Beim Erwärmen von Natrium-β-naphtholat mit α-Brom-propionylbromid in Benzol erhält man α-Brom-propionsäure-β-naphthylester (BISCHOFF, *B.* **39**, 3849). Durch Erwärmen von β-Naphthol mit Benzoylchlorid (MAIKOPAR, Ж. **1**, 125; *Z.* **1869**, 216) oder durch Schütteln von β-Naphthol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3900; AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 749) wird β-Naphthylbenzoat gebildet. Durch Erhitzen von Natrium-β-naphtholat mit o-chlor-benzoesaurem Kalium und Kupfer auf 220° gewinnt man die β-Naphthyläther-salicylsäure $C_{10}H_7\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1059) (ULLMANN, ZLOKASOW, *B.* **38**, 2116; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). — Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthol in Eisessiglösung erhält man eine Verbindung $2C_{10}H_7\cdot OH + C_2H_2O_4$ (S. 640), welche vielleicht als Orthooxalsäure-di-β-naphthylester $C_{10}H_7\cdot O\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$ aufzufassen ist (STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1742; vgl. BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3448). Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Succinylchlorid auf 100° entsteht Bernsteinsäure-di-β-naphthylester (BISCH., v. HED., *B.* **35**, 4082). Bei der Umsetzung von Natrium-β-naphtholat mit Chlorfumarsäurediäthylester erhält man β-Naphthoxyfumarsäure-diäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 422). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Phthalsäureanhydrid auf 220° bildet sich die Verbindung

$$C_6H_4<\overset{CO}{}>O \quad >C< \quad C_{10}H_6<\underset{O}{}>C_{10}H_6$$

(Syst. No. 2757) (R. MEYER, *B.* **28**, 206). Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit β-Naphthol auf dem Wasserbade entsteht eben diese Verbindung, sowie als Hauptprodukt Phthalsäure-di-β-naphthylester (nachgewiesen durch Verseifung zu Phthalsäure und β-Naphthol) (R. MEYER, *B.* **24**, 1414; **28**, 205).

Behandelt man Natrium-β-naphtholat mit CO_2 bei 120—145° unter Druck, so erhält man 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1088) (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2701; SCHMITT, D. R. P. 31240; *Frdl.* **1**, 235; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38052; *Frdl.* **1**, 236; vgl. SCHAEFFER, *A.* **152**, 292). Über das hierbei anzunehmende Zwischenprodukt vgl. TIJMSTRA BZ., EGGINK, *B.* **39**, 15; s. auch die bei Phenol (S. 128) über den analogen Gegenstand angeführte Literatur. 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) bildet sich auch glatt durch Leiten von CO_2 in eine über Natrium siedende Lösung von β-Naphthol in Toluol (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). Leitet man CO_2 über Natrium-β-naphtholat bei 280—290° (SCHMITT, BURK.) oder läßt man CO_2 auf Natrium-β-naphtholat bei 200—250° unter Druck einwirken (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 50341; *Frdl.* **2**, 133), so entsteht 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2). Kalium-β-naphtholat liefert mit Chlorameisensäureäthylester unter Kohlendioxydentwicklung Orthokohlensäure-diäthylester-di-β-naphthyl-ester (BENDER, *B.* **13**, 701 [1])). Phosgen reagiert mit β-Naphthol in wäßr.-alkal. Lösung unter Bildung von Kohlensäure-di-β-naphthylester (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. Anmeld. C. 4197; *Frdl.* **3**, 830; vgl. REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3055). Dieser wurde auch erhalten durch Einleiten von

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeit von EINHORN, ROTHLAUF (*A.* **382**, 238), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Phosgen in die mit Ameisensäure versetzte Lösung von β-Naphthol (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 113, 115). Carbamidsäurechlorid gibt mit β-Naphthol Carbamidsäure-β-naphthylester (GATTERMANN, *A.* **244**, 44). Thiophosgen liefert mit β-Naphthol, gelöst in Natronlauge, Thionkohlensäure-di-β-naphthylester (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 3411). Aus Salicylsäure und β-Naphthol oder ihren Natriumsalzen erhält man bei Behandlung mit $POCl_3$, PCl_3 oder PCl_5 usw. Salicylsäure-β-naphthylester (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 136). Durch Destillation eines Gemisches von Salicylsäure, β-Naphthol und Essigsäureanhydrid gewinnt man Benzo-naphtho-pyron $C_{10}H_6{<}{\overset{CO}{\underset{O}{}}}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2470) (KOSTANECKI, *B.* **25**, 1644). Die Kondensation von β-Naphthol mit Mandelsäure mittels 73%iger Schwefelsäure führt zum Lacton der Phenyl-[β-oxy-naphthyl]-essigsäure $C_{10}H_6{<}{\overset{CH(C_6H_5)}{\underset{O}{}}}{>}CO$ (Syst. No. 2470) (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130). Dieselbe Verbindung erhält man mittels 73%iger Schwefelsäure aus Mandelsäurenitril und β-Naphthol (SIMONIS, *B.* **31**, 2822). Benzilsäure kondensiert sich mit β-Naphthol bei Einw. von $SnCl_4$ in siedendem Benzol zum Lacton der Diphenyl-[β-oxy-naphthyl]-essigsäure (Syst. No. 2473) (GEIPERT, *B.* **37**, 672).

Beim Behandeln von β-Naphthol und Acetessigester mit konz. Schwefelsäure gewinnt man Methyl-benzocumarin $C_{10}H_6{<}{\overset{C(CH_3):CH}{\underset{O\text{———}CO}{}}}$ (Syst. No. 2467) (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2190). Durch Einw. von Natrium-β-naphtholat auf α-Chlor-acetessigester erhält man α-[β-Naphthoxy]-acetessigester, der bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Methylbenzocumaron-carbonsäureäthylester $C_{10}H_6{<}{\overset{C(CH_3)}{\underset{O}{}}}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2580) übergeht (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* **19**, 1302, 1304). β-Naphthol kondensiert sich mit Phthalaldehydsäure bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure zu [β-Oxy-naphthyl]-phthalid $C_6H_4{<}{\overset{CH-C_{10}H_6\cdot OH}{\underset{CO}{}}}{>}O$ (Syst. No. 2517) (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2802).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Methylamin entsteht Methyl-β-naphthylamin (Syst. No. 1725) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412). β-Naphthol gibt mit Formaldehyd und Dimethylamin in wäßr. Alkohol 2-Oxy-1-[dimethylamino-methyl]-naphthalin $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1858) (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 290). Dieselbe Verbindung bildet sich aus β-Naphthol und Tetramethyl-methylendiamin oder Dimethylamino-methylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 90907, 90908; *Frdl.* **4**, 101, 102). Durch Erhitzen von käuflichem Trimethylamin mit β-Naphthol auf 200° erhielt HANTZSCH (*B.* **13**, 2054) ein vorwiegend aus Dimethyl-β-naphthylamin (Syst. No. 1725) bestehendes Gemisch von Aminen. Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Anilin oder salzsaurem Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 411; E. FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2085, 2087; vgl. GRAEBE, *B.* **13**, 1850) oder mit Anilin und $ZnCl_2$ (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1300) oder vorteilhaft $CaCl_2$ (MERZ, WEITH, E. FR., *B.* **14**, 2344; E. FR., *B.* **16**, 2076) entsteht Phenyl-β-naphthylamin (Syst. No. 1725). Es bildet sich auch in geringer Menge beim Erhitzen von β-Naphthol mit Anilin und Natriumdisulfit-Lösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Anilin und Polyoxymethylen entsteht das Benzoacridin (Naphthacridin)

CH
N

(Syst. No. 3091) (ULLMANN, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568). β-Naphthol kondensiert sich mit der äquimolekularen Menge Benzalanilin bei mehrtägigem Stehen in Benzollösung, besonders schnell bei Zusatz von etwas Piperidin, zu 2-Oxy-1-[α-anilino-benzyl]-naphthalin (Syst. No. 1862) (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 303). Durch Zusammenwirken von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol, 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung erhält man das Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid

C_6H_5
CH $N\cdot C_6H_5$
O $CH\cdot C_6H_5$

(Syst. No. 4205) (BETTI, *G.* **30** II, 314; vgl. BETTI, *G.* **31** I, 377, 381). β-Naphthol vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu Carbanilsäure-β-naphthylester (Syst. No. 1625) (LEUCKART, M. SCHMIDT, *B.* **18**, 2340; *J. pr.* [2] **41**, 320; SNAPE, *B.* **18**, 2431). Bei der Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit β-Naphthol können entstehen das Farbsalz $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ (Meldolablau, Neublau R), dem als Leukoverbindung das Dimethylamino-ang.-β.α-naphthophenoxazin, Formel I, S. 636 (Syst. No. 4347) entspricht (MELDOLA, *B.* **12**, 2066; vgl.: NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1745; *Frdl.* **2**, 158) und ein Farbstoff (Neublau B), dem als Leukoverbindung das Dimethylamino-[4-dimethylamino-anilino]-ang.-β.α-naphthophenoxazin, Formel II, S. 636, entspricht (vgl.: *Frdl.* **2**, 158, 164;

Witt, *B.* **23**, 2249; D. R. P. 61662; *Frdl.* **3**, 375; *Schultz, Tab.* No. 650). Einw. von o-Nitrobenzylchlorid, Zinnchlorür und Salzsäure auf β-Naphthol s. S. 632. Erhitzt man β-Naphthol mit Anhydroformaldehyd-p-toluidin auf 160—200°, so erhält man neben dem Methyl-

I. NH, O, ·N(CH$_3$)$_2$ II. (CH$_3$)$_2$N·, ·NH·, NH, O, ·N(CH$_3$)$_2$

benzoacridin-dihydrid, Formel III (Syst. No. 3090) und einer gelben, bei ca. 280° schmelzenden Verbindung $C_{28}H_{21}ON$ vorwiegend das Methyl-benzoacridin, Formel IV (Syst. No. 3091), welches auch durch Erhitzen von β-Naphthol mit p-Toluidin und Polyoxymethylen und nachfolgende Destillation entsteht (Ullmann, Naef, *B.* **33**, 908, 909; Ull., D. R. P. 117472; *C.* **1901 I**, 348). Durch Erhitzen von Benzal-p-toluidin mit β-Naphthol auf 250° bildet sich das Methyl-ms-phenyl-benzoacridin, Formel V (Syst. No. 3095) (Ull., Racovitza, Rozenband,

III. CH$_2$, NH, ·CH$_3$ IV. CH, N, ·CH$_3$ V. C$_6$H$_5$, C, N, ·CH$_3$

B. **35**, 317; Ull., D. R. P. 117472; *C.* **1901 I**, 348). Läßt man β-Naphthol mit Benzaldehyd und p-Toluidin in alkoh. Lösung stehen, so erhält man das Diphenyl-p-tolyl-naphthometoxazin-dihydrid, Formel VI (Syst. No. 4205) (Betti, *G.* **31 II**, 175). Durch Einw. der aus asymm. m-Xylidin, Formaldehyd und alkoh. Kali dargestellten Methylenbase auf β-Naphthol (Ull., D. R. P. 123260; *C.* **1901 II**, 568) oder durch Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit β-Naphthol und Methylenchlorid auf 250—260° (Senier, Compton, *Soc.* **91**, 1936) entsteht das Dimethyl-benzoacridin, Formel VII). Analog reagieren p-Xylidin und asymm.

VI. C$_6$H$_5$, CH, N·C$_6$H$_4$·CH$_3$, O, CH·C$_6$H$_5$ VII. CH, N, ·CH$_3$, CH$_3$

o-Xylidin mit β-Naphthol und Methylenchlorid (Sen., Com., *Soc.* **91**, 1937; **95**, 1628). β-Naphthol reagiert mit α-Naphthylamin oder salzsaurem α-Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412) oder mit α-Naphthylamin bei Gegenwart von $CaCl_2$, das zweckmäßig etwas Wasser enthält, bei 280° (Benz, *B.* **16**, 17) unter Bildung von α.β-Dinaphthylamin. Liefert analog mit β-Naphthylamin β.β-Dinaphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf.; Benz). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit α-Naphthylamin und Polyoxymethylen auf 200—250° erhält man das Dibenzoacridin der Formel VIII (Syst. No. 3094) (Ull., Fetvadjian, *B.* **36**, 1029). Bei Anwendung von β-Naphthylamin an Stelle von α-Naphthylamin bildet sich analog das Dibenzoacridin der Formel IX (Ull., Fet.; vgl. Senier, Austin, *Soc.* **69**, 1398). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit

VIII. CH, N IX. CH, N X. C$_6$H$_5$, CH, NH

dem Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf α-Naphthylamin wurde zunächst das ms-Phenyl-dibenzoacridin-dihydrid, Formel X (Syst. No. 3097) erhalten, das durch Brom in das entsprechende ms-Phenyl-dibenzoacridin übergeht (Ull., Fet.). Analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von β-Naphthylamin an Stelle von α-Naphthylamin (Ull., Fet.). Läßt man β-Naphthol mit Benzal-β-naphthylamin mehrere Tage in Benzollösung stehen, so resultiert 2-Oxy-1-[α-(β-naphthylamino)-benzyl]-naphthalin (Betti, Speroni, *G.* **30 II**, 305). — Behandelt man ein Gemisch von β-Naphthol und o-Phenylendiamin mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung, so erhält man das ang. Naphthophenazin

N, N

(Syst. No. 3490) (Witt, *B.* **20**, 576). m-Phenylendiamin gibt mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthol bei 250—260° hauptsächlich β-Naphthyl-m-phenylendiamin (Gaess, Elsaesser, *B.* **26**, 976; vgl. Ruhemann, *B.* **14**, 2655), mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthol bei ca. 300° vorwiegend symm. β.β-Dinaphthyl-m-phenylendiamin (Dahl & Co., D. R. P. 74782; *Frdl.* **3**, 518; Gaess, Els.; O. Fischer, Schütte, *B.* **26**, 3086). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit m-Amino-dimethylanilin unter Luftabschluß auf 230° entsteht [m-Dimethylamino-phenyl]-β-naphthylamin (Sandoz & Co., D. R. P. 73378; *Frdl.* **3**,

519). β-Naphthol liefert bei Einw. von Anhydroformaldehyd-m-phenylendiamin oder von m-Phenylendiamin und Polyoxymethylen das Amino-benzoacridin

CH · NH₂ · N

(Syst. No. 3401) (ULLMANN, BÜHLER, C. 1906 I, 58). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit der Anhydroformaldehydverbindung des m-Amino-dimethylanilins und Oxydation des zunächst entstehenden Dihydrids wird das entsprechende Dimethylamino-benzoacridin erhalten (ULL., MARIĆ, B. 34, 4319). Analog führt die Reaktion zwischen der Benzalverbindung des m-Amino-dimethylanilins und β-Naphthol zum entsprechenden Dimethylamino-ms-phenyl-benzoacridin (ULL., ROZENBAND, B. 35, 326). Durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit β-Naphthol und Disulfitlösung erhielten BUCHERER, SEYDE (J. pr. [2] 75, 279) β-Naphthyl-p-phenylendiamin. Durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit überschüssigem β-Naphthol (auf 200°) gelangt man zum symm. β.β-Dinaphthyl-p-phenylendiamin (RUEFF, B. 22, 1080). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit p-Amino-dimethylanilin unter Luftabschluß auf 230° entsteht [p-Dimethylamino-phenyl]-β-naphthylamin (SANDOZ & Co.). β-Naphthol gibt beim Verschmelzen mit der Anhydroformaldehydverbindung des Acetyl-p-phenylendiamins das Acetamino-benzoacridin, Formel I (ULL., D. R. P. 118439, 123260; C. 1901 I, 654; II, 568). Durch Erhitzen von salzsaurem 2.4-Diamino-toluol mit Schwefel und β-Naphthol erhält man das Amino-benzoacridin, Formel II (GEIGY & Co., D. R. P. 130360; C. 1902 I, 1032; ULL. BÜH., C. 1906 I, 58).

I. CH · NH·CO·CH₃ N   II. CH ·NH₂ N

Über Bildung desselben aus β-Naphthol und 2.4-Dinitro-benzylchlorid in Gegenwart von $SnCl_2$ s. S. 632. Durch Erhitzen von 2.4-Diamino-toluol mit β-Naphthol und Polyoxymethylen oder durch Erhitzen der Anhydroformaldehydverbindung des 2.4-Diamino-toluols mit β-Naphthol und Natriumacetat entsteht das Amino-methyl-benzoacridin

CH ·CH₃ ·NH₂ N

bezw. zunächst sein Dihydrid (ULL., NAEF, B. 33, 912, 916). Analog bildet sich durch Erhitzen von 2.4-Diamino-toluol, Benzaldehyd und β-Naphthol und Oxydation des zunächst entstehenden Dihydrids das entsprechende Amino-methyl-ms-phenyl-benzoacridin (ULL., RACOVITZA, ROZENBAND, B. 35, 319). — Durch Erhitzen von β-Naphthol mit o-Amino-benzylalkohol auf 200—210° bildet sich Benzoacridin (ULL., BAEZNER, B. 35, 2670). Durch Erhitzen von Anhydro-p-methylamino-benzylalkohol mit β-Naphthol und sehr verd. Schwefelsäure gelangt man zu [p-Methylamino-phenyl]-[β-oxy-naphthyl]-methan (Syst. No. 1862) (FRIEDLÄNDER, M. 23, 998). 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol kondensiert sich mit β-Naphthol beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zu Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[β-oxy-naphthyl]-methan $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1868) (VOTOČEK, JELÍNEK, B. 40, 409). — Durch Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und β-Naphthol mittels $POCl_3$ entsteht ein blauer Farbstoff (EWER & PICK, D. R. P. 31321; Frdl. 1, 90).

Beispiele für die Einwirkung von Hydrazinen, Azoverbindungen, Diazoverbindungen und Diazoaminoverbindungen. Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Phenylhydrazin und dessen salzsaurem Salz gewinnt man das Benzocarbazol, Formel III (Syst. No. 3090) (JAPP, MAITLAND, Soc. 83, 270). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung entsteht neben wenig 2-Amino-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin (Syst. No. 1790) und einer Kernsulfonsäure des Benzocarbazols (Syst. No. 3378) hauptsächlich ein Produkt, das beim Erwärmen mit konz. Mineralsäuren das Benzocarbazol liefert (BUCHERER, SEYDE, J. pr. [2] 77, 412; D. R. P. 208960; C. 1909 I, 1951). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit α-Naphthylhydrazin und dessen salzsaurem Salz erhält man das Dibenzocarbazol der Formel IV (Syst. No. 3093), analog mit β-Naphthylhydrazin und dessen salzsaurem Salz das Dibenzocarbazol der Formel V (JAPP,

III. NH   IV. NH   V. NH

MAIT.). — Durch Erhitzen von β-Naphthol mit 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol wird das Methyl-ang.-naphthophenazin, Formel I, S. 638 (Syst. No. 3490) gebildet (Akt.-Ges. f. Anilinf. 157861; C. 1905 I, 483; ULLMANN, ANKERSMIT, B. 38, 1815). Analog entsteht mit 2.4-Diamino-azobenzol das Amino-ang.-naphthophenazin, Formel II, S. 638 (Syst. No. 3722) (Akt.-Ges. f. Anilinf.; ULL.), mit 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) symm. diang. Dinaphthazin

(Formel III) (Syst. No. 3493) (ULL.). — Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf β-Naphthol in alkal. Lösung erhält man 1-Benzolazo-naphthol-(2) (Syst. No. 2120) (MARGARY, G. 13, 438; LIEBERMANN, B. 16, 2860). Dieses bildet sich auch durch längere Einw. von viel wäßr. Kaliumnitrit auf eine alkoh. Lösung von salpetersaurem Anilin und β-Naphthol

I. N, N, ·CH₃ — II. N, N, ·NH₂ — III. N, N

(ZINCKE, RATHGEN, B. 19, 2485; vgl. DENARO, G. 15, 406). Über die Kuppelung von β-Naphthol mit Diazoniumverbindungen in saurer Lösung vergl. auch CASSELLA & Co., D. R. P. 85932; *Frdl.* 4, 804; Höchster Farbw., D. R. P. 92015; *Frdl.* 4, 808. Über die Kuppelung von β-Naphthol mit Diazoniumsalzen in verschiedenen organischen Solvenzien vgl. ORTON, EVERATT, *Soc.* 93, 1011. — Beim Eintragen von Diazoaminobenzol in geschmolzenes β-Naphthol erhält man 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Anilin (B. FISCHER, WIMMER, B. 20, 1579).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Die Reaktion zwischen dem Dinaphthopyranol, Formel IV bezw. seinen Salzen (Syst. No. 2394) und β-Naphthol führt zum ms-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-dinaphthopyran (Syst. No. 2395) (FOSSE, C. r. 137, 860; A. ch. [8] 2, 276, 331). Einw. von Phthalsäureanhydrid auf β-Naphthol s. S. 634. — β-Naphthol liefert mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Alkohol 2-Oxy-1-[piperidinomethyl]-naphthalin (Syst. No. 3038) (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* 4, 99; HILDEBRANDT, A. *Pth.* 44, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, A. 344, 290), welches auch aus β-Naphthol

IV. OH, CH, O — V. CO, NH, C:, O — VI. CH, N, N

mit Dipiperidino-methan oder Piperidino-methylalkohol entsteht (BAYER & Co., D. R. P. 90907, 90908; *Frdl.* 4, 101, 102). β-Naphthol kondensiert sich mit Isatinchlorid zu dem Naphthalin-indol-indigo der Formel V (Syst. No. 3228) (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, M. 29, 381). Durch Erhitzen von 6-Amino-chinolin mit β-Naphthol und Methylenchlorid, Methylenjodid oder Polyoxymethylen erhält man das Benzo-pyridino-acridin (Naphthochinacridin), Formel VI

VII. C — N : N, NH, N, HO· — VIII. C, N, N, N, N

(Syst. No. 3493) (SENIER, COMPTON, *Soc.* 95, 1632). Durch Kuppeln von diazotiertem 3-Amino-indazol (Syst. No. 3567) bezw. seinem Anhydrid („Indazoltriazolen") mit β-Naphthol entsteht 1-Indazolazo-naphthol-(2) (Formel VII bezw. tautomere Formeln) (Syst. No. 3784), das beim Erhitzen mit Lösungsmitteln in die Verbindung $C_{17}H_{10}N_4$ (Formel VIII bezw. desmotrope Formel) (Syst. No. 4030) übergeht (BAMBERGER, A. 305, 354; B. 32, 1783, 1784, 1799).

Biochemisches Verhalten.

β-Naphthol ist weniger giftig als α-Naphthol; es reizt Haut und Schleimhäute und entfaltet heftige resorptive Wirkungen auf das Blut, das Zentralnervensystem und die Niere (R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 674).

β-Naphthol, Menschen und Hunden innerlich eingegeben, erscheint im Harn teils an Glykuronsäure, teils an Schwefelsäure gebunden (vgl. LESNIK, NENCKI, B. 19, 1535; EDLEFSEN, A. *Pth.* 52, 444). β-Naphthol fällt Eiweißlösungen nicht (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* 33, 96; C. 1884, 539).

Verwendung.

β-Naphthol dient zur Darstellung von Sulfonsäuren (vgl. S. 629), die als Farbstoffzwischenprodukte Verwendung finden. Man braucht es zur Fabrikation von α-Nitroso-β-naphthol (*Schultz, Tab.* No. 2). Es bildet eine Komponente vieler Azofarbstoffe, z. B. von Paranitranilinrot (Syst. No. 2120; *Schultz, Tab.* No. 56), Pigmentechtrot (*Schultz, Tab.* No. 73), Tanninorange (*Schultz, Tab.* No. 74), Autolrot (Syst. No. 2120; *Schultz, Tab.* No. 106), Indoinblau (*Schultz, Tab.* No. 126), Lackrot (*Schultz, Tab.* No. 132), Orange II (Syst. No. 2152; *Schultz, Tab.* No. 145), Säurealizarinschwarz (Syst. No. 2158; *Schultz, Tab.* No. 159), Echtrot (Syst. No. 2154; *Schultz, Tab.* No. 161), Litholrot (*Schultz, Tab.* No. 173), Salicinschwarz, Eriochromblauschwarz, Säure-Alizarinblauschwarz (Syst. No. 2160; *Schultz, Tab.*

No. 181), Eriochromschwarz (*Schultz, Tab.* No. 184), Anthracenchromschwarz (*Schultz, Tab.* No. 185), Janusrot (*Schultz, Tab.* No. 240), Dianisidinblau (*Schultz, Tab.* No. 408). Über weitere Verwendung des β-Naphthols zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 36, 46, 72, 76, 86, 93, 97, 99, 115, 131, 148, 151, 153, 156, 162, 174, 175, 193, 200, 223, 232, 239, 246, 247, 252, 260, 264, 271, 288, 289, 318, 322, 378, 400, 406, 409, 419, 434. — Weiter findet β-Naphthol Verwendung bei der Herstellung der Farbstoffe Wollgrün (*Schultz, Tab.* No. 566), Meldolablau (Syst. No. 4347; *Schultz, Tab.* No. 649).

β-Naphthol findet therapeutisch Verwendung gegen Hautkrankheiten (KAPOSI, *Wien. med. Wochenschr.* **1881**, 617, 681). Zur Verwendung als Desinfektionsmittel vgl. SCHNEIDER, *C.* **1906** I, 1680.

Analytisches.

Nachweis. β-Naphthol gibt mit einem Gemisch aus 10 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 20 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung einen rosafarbenen Niederschlag über einer grün fluorescierenden Flüssigkeit (POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 144; *C.* **1909** I, 1508). Ein Fichtenspan, in die wäßr. Lösung von β-Naphthol und dann in Salzsäure gebracht, färbt sich am Licht ähnlich wie bei gleicher Behandlung mit α-Naphthol (S. 604), aber schneller (SCHAEFFER, *A.* **152**, 282). Löst man β-Naphthol in starker Kalilauge, setzt Chloroform zu und erwärmt auf 50°, so tritt eine blaue Färbung ein, die allmählich durch grün in braun übergeht (LUSTGARTEN, *M.* **3**, 720). — Nachweis von β-Naphthol durch Auftreten des Geruches von Äthyl-β-naphthyl-äther beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 467; *G.* **36** I, 108.

Vom α-Naphthol unterscheidet sich β-Naphthol durch folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid gibt die wäßr. Lösung von β-Naphthol eine schwache grüne Färbung; nach einiger Zeit werden weiße Flocken gefällt (SCHAEFFER, *A.* **152**, 283). Chlorkalk erzeugt in der wäßr. Lösung von β-Naphthol eine schwach gelbe Färbung, die durch überschüssigen Chlorkalk zum Verschwinden gebracht wird (SCH.; vgl. EDLEFSEN, *A. Pth.* **52**, 436). β-Naphthol liefert in gesättigter wäßr. Lösung mit Natriumhypobromitlösung Gelbfärbung, die durch grünlich in gelbbraun übergeht, um schließlich wieder zu verblassen (LÉGER, *Bl.* [3] **17**, 547). Über Farbreaktion mit NaOBr vgl. auch DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Beim Zusatz von Natrium zu der absolut-alkoh. Lösung von β-Naphthol färbt sich dieselbe königsblau mit blauvioletter Fluorescenz; bei weiterer Zugabe von Natrium schlägt die Farbe in oliv, dann braun und schließlich orange um, während die Fluorescenz bestehen bleibt (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 548). Versetzt man β-Naphthol mit Jodjodkaliumlösung und überschüssiger Natronlauge, so erhält man eine farblose klare Lösung (vgl. das Verhalten des α-Naphthols, S. 604) (JORISSEN, *Ch. Z.* **26** Repert., 215; *C.* **1902** II, 281). Bei 10 Minuten langem Verschmelzen von β-Naphthol mit Chloralhydrat erhält man eine blaue Färbung (REUTER, *Pharm. Ztg.* **36**, 291; *Ch. Z.* **15** Repert., 143; *C.* **1891** I, 1068). Löst man 0,5 g β-Naphthol in wenig Alkohol, gibt 2 ccm 10%iger Kupfersulfatlösung und hierauf 4 ccm einer ebenfalls 10%igen frischen Kaliumcyanidlösung hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag (VOLCY-BOUCHER, *C.* **1908** II, 1381). β-Naphthol gibt in wäßr.-alkoh. Lösung bei tropfenweisem Versetzen mit einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung orangegelbe Färbung, mit überschüssigem Reagens einen ziegelroten Niederschlag (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). β-Naphthol gibt mit Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure eine rote, beim Erwärmen in blau umschlagende Färbung (ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 209; *Bl.* [3] **33**, 716; *G.* **35** II, 435). β-Naphthol gibt mit Vanillin in Schwefelsäure eine grüne Färbung (vgl. LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 979).

Farbenreaktionen des β-Naphthols mit Zuckern s. Bd. I, S. 924, 929.

Prüfung des für therapeutische Zwecke bestimmten β-Naphthols auf Reinheit s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 342. — Nachweis geringer Mengen α-Naphthol in dem für die Fabrikation von Farbstoffen dienenden β-Naphthol: LIEBMANN, *C.* **1897** II, 228.

Quantitative Bestimmung. Bei der Bestimmung des β-Naphthols mit Pikrinsäure verfährt man, wie beim α-Naphthol angegeben. Bei der Berechnung der Analyse muß man berücksichtigen, daß aus je 100 ccm Pikrinsäurelösung ca. 0,0075 g β-Naphthol nicht zur Abscheidung gelangen (KÜSTER, *B.* **27**, 1105). Man kann β-Naphthol ferner wie Phenol (S. 136) in alkal. Lösung mit $^{n}/_{10}$-Jodlösung bei 65—70° bestimmen (MESSINGER, VORTMANN, *B.* **23**, 2754; MESSINGER, *J. pr.* [2] **61**, 247) und erhält gute Resultate, solange man mit nahezu gleichbleibenden Konzentrationen arbeitet. Der Wirkungswert von Jod gegen β-Naphthol ist aber von der Konzentration der Naphthollösung sowie von der Menge des angewendeten Jods und der der Natronlauge abhängig, so daß man beim Arbeiten mit verschieden konzentrierten β-Naphthollösungen zur Berechnung des gefundenen β-Naphthols einer Korrektionstabelle bedarf (KÜSTER, *B.* **27**, 1907).

In der Technik titriert man β-Naphthol mit Benzoldiazoniumchloridlösung: Man löst 1,42 g β-Naphthol in 2 ccm 30%iger Natronlauge, verdünnt auf 400 ccm, gibt 25 ccm 10%ige

Sodalösung hinzu und versetzt dann so lange mit eiskalter $^n/_{10}$-Benzoldiazoniumchloridlösung, bis kein orangefarbener Niederschlag des Azofarbstoffs mehr ausfällt (Tüpfelprobe!) (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. [Berlin 1922], S. 248).

Additionelle Verbindungen des β-Naphthols.

Verbindung von β-Naphthol mit Oxalsäure $C_{22}H_{18}O_6 = 2C_{10}H_8O + C_2H_2O_4$ [vielleicht Orthooxalsäure-di-β-naphthylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$]. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. β-Naphthol (STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1742; vgl. dazu BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3448). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 167° (ST., SM.). Zerfällt bei der Destillation teilweise in Ameisensäure und β-Naphthol (ST., SM.).

Verbindungen von β-Naphthol mit Pikrinsäure $C_{10}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 673); orangegelbe Nadeln (MARCHETTI, *G.* **12**, 504). F: 157,0° (K., *Ph. Ch.* **23**, 674), 155° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). Dissoziation in Wasser und in Benzol: K., *Ph. Ch.* **25**, 423, 424. — $C_{10}H_8O + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (SISLEY, *Bl.* [4] **3**, 923; vgl. PELET-JOLIVET, HENNY, *Bl.* [4] **5**, 623).

Salze des β-Naphthols.

Natrium-β-naphtholat. *Darst.* Durch 4—5-stdg. Kochen von 50 g β-Naphthol mit 8 g Natrium in 1 Liter trocknem Toluol; man läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und wäscht mit Petroläther aus (TIJMSTRA Bz., EGGINK, *B.* **39**, 14). Weißes hygroskopisches Pulver. Sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Cer-β-naphtholat. Vgl. darüber Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 214782; *C.* **1909** II, 1511.

Umwandlungsprodukte des β-Naphthols, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_4$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Zimtsäure-o-carbonsäure bei der Oxydation einer Lösung von 100 g β-Naphthol und 100 g KOH in 3 Liter Wasser durch 200 g $KMnO_4$, gelöst in 4 Liter Wasser, unter zeitweiligem Zusatz von Eis (EHRLICH, *M.* **10**, 116). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 281°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Eisessig und Äther, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert mit Natriumamalgam die Säure $C_{20}H_{14}O_4$ (s. u.). — $AgC_{20}H_{11}O_4$. Amorph. — $Ba(C_{20}H_{11}O_4)_2 + 7H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{22}H_{16}O_4 = C_{20}H_{11}O_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure $C_{20}H_{12}O_4$ (s. o.) beim Kochen mit der berechneten Menge alkoh. Kali und Äthyljodid (EHRLICH, *M.* **10**, 119). — Krystalle. F: 123—124°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Durch Reduktion der Säure $C_{20}H_{12}O_4$ (s. o.) mit Natriumamalgam (EHRLICH, *M.* **10**, 120). — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 223—224°. Reichlich löslich in Chloroform, etwas weniger in Alkohol, schwer in Benzol. Entwickelt bei 265° Kohlendioxyd. — $BaC_{20}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Warzen. Unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O.

Verbindung $C_{10}H_9O_2I$. *B.* Durch Einw. von WIJSscher Lösung auf β-Naphthol (WAKE, INGLE, *C.* **1908** I, 2060). — Nadeln. F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und alkal. Lösungen.

Verbindung $C_{22}H_{15}OCl$ aus Dichloräther und β-Naphthol von WISLICENUS (*A.* **243**, 169) ist offenbar identisch mit ms-Chlormethyl-dinaphthopyran [Formel: zwei Naphthalinringe, verbunden über CH(CH₂Cl) und O] (Syst. No. 2376) und daher mit diesem vereinigt.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Neben meso-Trichlormethyl-dinaphthopyran beim Erwärmen einer Lösung von 8,7 g β-Naphthol und 5 g Chloralhydrat in 15 g Eisessig mit 1 ccm konz. Schwefelsäure (RUSSANOW, Ж. **23**, 220; *B.* **25** Ref., 333). — Blättchen (aus Essigester + verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

Funktionelle Derivate des β-Naphthols.

2-Methoxy-naphthalin, Methyl-β-naphthyl-äther $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Kalium-β-naphtholat mit Methylchlorid bei ca. 300° (VINCENT, *Bl.* [2] **40**, 107). Aus β-Naphthol beim Erhitzen mit KOH, Methylalkohol und Methyljodid (MARCHETTI, *G.* **9**, 545; *J.* **1879**, 543; STAEDEL, *A.* **217**, 43). Aus β-Naphthol beim Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, zweckmäßig unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule auf 125° (GATTERMANN, *A.* **244**, 72; vgl. DAVIS, *Soc.* **77**, 37). Durch 36-stdg. Erhitzen von Kohlen-

säure-methylester-β-naphthylester (EINHORN, *B.* **42**, 2237). — Blättchen (aus Äther). Wie Orangeblüten riechend (V.). F: 72° (ST.), 70° (MA.). Kp: 274° (MA.). Flüchtig mit Wasserdampf (MA.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol und Methylalkohol (MA.; ST.). — Wird von PCl_5 in 1-Chlor-2-methoxy-naphthalin übergeführt (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379). Gibt mit PBr_5 1-Brom-2-methoxy-naphthalin (A., MUEHLINGHAUS, *B.* **39**, 4104). Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin (MUNDICI, *G.* **39** II, 127). Dieses erhält man auch aus Methyl-β-naphthyl-äther mit Diacetyl-orthosalpetersäure (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109) oder mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Bei der Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 entsteht der Methyläther eines x-Acetyl-naphthols-(2)[1]) (Syst. No. 751) (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1209; vgl. ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 636). Bei der Reaktion mit Oxalsäure-äthylester-chlorid und $AlCl_3$ bildet sich [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1416) (ROUSS., *Bl.* [3] **17**, 309). Die Reaktion mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ führt zu einem Methoxy-naphthalin-carbonsäure-amid (Syst. No. 1088) (GATT., *A.* **244**, 75). Mit Phenylisocyanat und $AlCl_3$ entsteht ein Methoxy-naphthalin-carbonsäure-anilid (Syst. No. 1647) (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 317). Analog erhält man mit Phenylsenföl und $AlCl_3$ ein Methoxy-naphthalin-thiocarbonsäure-anilid (GATT., *J. pr.* [2] **59**, 582). — Wird unter den Namen Nerolin alt oder Jara-Jara als Riechstoff verwendet (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 515).

2-Äthoxy-naphthalin, Äthyl-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthol, Äthylbromid (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 162) oder Äthyljodid (SCHAEFFER, *A.* **152**, 286) und KOH in siedendem Alkohol. Durch Ätherifizieren von β-Naphthol mit Alkohol und HCl (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1428; LAMPE, *B.* **42**, 1416) oder besser mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *A.* **244**, 72; DAVIS, *Soc.* **77**, 35). Aus β-Naphthalindiazoniumsulfat durch Erwärmen mit Alkohol (O., K.). — Tafeln. Riecht ähnlich wie Methyl-β-naphthyl-äther, aber schwächer und feiner (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 515). F: 37° (O., K.). Kp_{760}: 282° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1190), 274—275° (LI., HA.). D_{20}^{20}: 1,0640; D_{25}^{25}: 1,0615; D_{50}^{50}: 1,0510; $D_4^{35,6}$: 1,05013; D_4^{36}: 1,04988 (P., *Soc.* **69**, 1190, 1231). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Toluol (SCH.; O., K.). n_α^{36}: 1,59012; $n_D^{35,6}$: 1,59752; n_γ^{36}: 1,63760 (P., *Soc.* **69**, 1231). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1241. — Zerfällt bei 24-stdg. Erhitzen im Rohr auf 310° in β-Naphthol und Äthylen (BAMBERGER, *B.* **19**, 1819). Liefert in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom 1-Brom-2-äthoxy-naphthalin, mit 2 Mol.-Gew. Brom 1.6-Dibrom-2-äthoxy-naphthalin (DAV.). Gibt in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,43) 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (WITTKAMPF, *B.* **17**, 394), 6-Nitro-2-äthoxy-naphthalin und 8-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 22; **45**, 614; **46**, 160). Mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff wurde 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin erhalten (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Äthyl-β-naphthyl-äther liefert bei der Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 den Äthyläther eines x-Acetyl-naphthols-(2)[1]) (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1210). Mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ entsteht ein Äthoxy-naphthalin-carbonsäure-amid (GATT., *A.* **244**, 75). Mit Phenylsenföl und $AlCl_3$ bildet sich ein Äthoxy-naphthalin-thiocarbonsäure-anilid (GATT., *J. pr.* [2] **59**, 582). — Wird unter den Namen Nerolin neu oder Bromelia als Riechstoff verwendet (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 515, 516).

[β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Entsteht neben Äthylenglykol-di-β-naphthyläther beim Erhitzen von β-Naphthol mit Äthylenbromid, Natronlauge und Alkohol im Wasserbade im Druckrohr (KOELLE, *B.* **13**, 1954). — Blättchen. F: 96°. Löslich in Alkohol.

Propyl-β-naphthyl-äther $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Propyljodid und alkoh. Kali (BODROUX, *C. r.* **126**, 840). Man hält eine Mischung von 10 g β-Naphthol, 10 g Propylalkohol und 4 g Schwefelsäuremonohydrat 6 Stdn. in gelindem Sieden (DAVIS, *Soc.* **77**, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39,5—40° (B.). — Gibt in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom Propyl-[1-brom-naphthyl-(2)]-äther, mit 2 Mol.-Gew. Brom Propyl-[1.6-dibrom-naphthyl-(2)]-äther (D.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (B.).

Isopropyl-β-naphthyl-äther $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Isopropyljodid und alkoh. Kali (BODROUX, *C. r.* **126**, 841). — Nadeln (aus Alkohol). F: 41°. — Verbindung mit Pikrinsäure. Orangegelbe Nadeln. F: 92°.

Isobutyl-β-naphthyl-äther $C_{14}H_{16}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Isobutylbromid und alkoh. Kali (BODROUX, *C. r.* **126**, 841). —

[1]) Diese Äther wurden durch eine Arbeit von WITT, BRAUN (*B.* **47**, 3225), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, als Äther des 3-Acetyl-naphthols-(2) erkannt.

Blättchen (aus Alkohol). F: 33°. — Verbindung mit Pikrinsäure. Gelbe Nadeln. F: 80—80,5°.

Isoamyl-β-naphthyl-äther $C_{15}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Isoamyljodid und alkoh. Kali (COSTA, *G.* **19**, 491; BODROUX, *C. r.* **126**, 841). — Blättchen. F: 26,5° (B.). $Kp_{759,3}$: 323—326° (korr.) (Zers.) (C.). Kp: 315—316° (B.). D_4^{27}: 1,01555 (C.). n_α^{22}: 1,57032; n_D^{22}: 1,57679; n_β^{22}: 1,59485 (C.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Nadeln. F: 90,5—91°.

2-Phenoxy-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-äther $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g β-Naphthol mit 3,5 g Ätzkali bis zur Entfernung des Wassers auf 200°, fügt dann 8 g Brombenzol und 0,1 g Kupferpulver zu und erhitzt auf 240° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 92). Durch Ausschütteln von β-Naphthalindiazoniumsalzlösung mit Phenol und Erwärmen dieser Phenollösung (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 827). — Nadeln (aus Äther-Alkohol, Alkohol oder Methylalkohol). Schmilzt nach U., S. bei 45°, nach H. bei 93°. Kp_{753}: 335,5° (U., S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig (U., S.).

[2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthyl-äther $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von β-Naphthol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und krystallisiertem Natriumacetat (ERNST, *B.* **23**, 3429). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 95°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther.

p-Tolyl-β-naphthyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von in Benzol gelöstem β-Naphthol mit p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot SO_3K$ (Syst. No. 1691) (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 884). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Benzyl-β-naphthyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zusatz von Benzylchlorid zu einer erwärmten Lösung von β-Naphthol in konz. Kalilauge und etwas Alkohol und 2-stdg. Erhitzen des Gemisches (STAEDEL, *A.* **217**, 47). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

2-α-Naphthoxy-naphthalin, 1-β-Naphthoxy-naphthalin, α.β-Dinaphthyläther $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Kalium-β-naphtholat und α-Brom-naphthalin in Gegenwart von etwas Kupferpulver bei 200—250° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 94). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 81° (korr.). Kp_{15}: 264°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure unter Sulfurierung. — Verbindung mit Pikrinsäure. $C_{20}H_{14}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 121—122°.

2-β-Naphthoxy-naphthalin, β.β-Dinaphthyläther $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Einleiten von HCl in siedendes β-Naphthol (GRAEBE, *B.* **13**, 1851; *A.* **209**, 148; MERZ, WEITH, *B.* **14**, 199). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Salzsäure (D: 1,16) sowie mit verd. Schwefelsäure auf 200° unter Druck; vorteilhaft durch 7—8-stdg. Kochen von 1 Tl. β-Naphthol mit 15—20 Tln. Schwefelsäure (D: 1,40) im offenen Gefäß (GR.). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (MERZ, WEITH). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit rotem Phosphor auf 200° im offenen Gefäß in Kohlendioxyd-Atmosphäre, neben Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure (WICHELHAUS, *B.* **36**, 2942). Durch 2-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen β-Naphthol und PCl_5 auf dem Wasserbade (BERGER, *C. r.* **141**, 1027; *Bl.* [3] **35**, 29). Durch Destillation von Aluminium-β-naphtholat (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 15). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 105° (GR.). Kp_{19}: 250° (teilweise Zers.); zersetzt sich zum großen Teil bei 380° unter teilweiser Sublimation (B.). Wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol (GR.; MERZ, WEITH). — Wird durch Sulfurierungsmittel in Sulfonsäuren des β-Naphthols übergeführt (Farbfabrik vorm. BRÖNNER, D. R. P. 26938; *Frdl.* **1**, 389). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{14}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Blättchen. F: 122° bis 122,5° (MERZ, WEITH).

Äthylenglykol-di-β-naphthyläther, α.β-Di-β-naphthoxy-äthan $C_{22}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther beim Erhitzen von β-Naphthol mit Äthylenbromid, Natronlauge und Alkohol im Druckrohr im Wasserbade (KOELLE, *B.* **13**, 1954). — Blättchen (aus Benzol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, Äther und Alkohol, löslich in Eisessig und in 200 Tln. Benzol.

Trimethylenglykol-di-β-naphthyläther, α.γ-Di-β-naphthoxy-propan $C_{23}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Blätter (aus Eisessig). F: 148—149° (GATTERMANN, *A.* **357**, 380).

Glycerin-mono-β-naphthyläther, Dioxy-β-naphthoxy-propan $C_{13}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphthol, Glycerin und Natriumacetat im Leuchtgasstrom bei 200° bis 210° (ŽIVKOVIĆ, *M.* **29**, 957). — Schuppen (aus Benzol). F: 109—110°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Formaldehyd-methyl-β-naphthyl-acetal, Methylenglykol-methyl-β-naphthyl-äther, Methoxymethyl-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-β-naphtholat und Chlordimethyläther in alkoh. Lösung (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1197; *C.* **1908** I, 716). — Ölige, schwachgelb gefärbte Flüssigkeit. Kp: 301° (korr.). D_{15}^{15}: 1,068. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther. Beständig gegen Ätzalkalien; wird von Mineralsäuren zersetzt.

Formaldehyd-l-menthyl-β-naphthyl-acetal, Methylenglykol-l-menthyl-β-naphthyl-äther $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erwärmen von Chlormethyl-l-menthyl-äther und Natrium-β-naphtholat in Xylol (WEDEKIND, *B.* **34**, 816). — Amorphe Masse (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt gegen 120°.

Formaldehyd-di-β-naphthylacetal, Methylenglykol-di-β-naphthyläther, Methylen-di-β-naphthyläther $C_{21}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 6 g β-Naphthol und 11 g Methylenjodid mit Natronlauge und Alkohol im Druckrohr im Wasserbade (KOELLE, *B.* **13**, 1953). — Nadeln. F: 133—134° (K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2502,4 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 779; *Bl.* [3] **25**, 362; *A. ch.* [7] **23**, 389). — Geht bei 10-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. Alkohol und 1 Tropfen Salzsäure in das isomere Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 569) über (D.).

Acetaldehyd-di-β-naphthylacetal, Äthyliden-di-β-naphthyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erwärmt 7 Tle. β-Naphthol mit 3 Tln. Paraldehyd, 15 Tln. Eisessig und 1 Tl. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade (CLAISEN, *B.* **19**, 3318; *A.* **237**, 271; vgl. CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3010). Entsteht neben ms-Methyl-dinaphthopyran (Syst. No. 2376) durch Einw. von Acetal auf β-Naphthol in Gegenwart einer Spur Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 970; *Bl.* [3] **25**, 578; *A. ch.* [7] **23**, 489, 490). — Krystalle (aus Chloroform). F: 200—201°; sehr schwer löslich in Lösungsmitteln (CLAISEN). — Wird durch Erhitzen auf 200° nicht verändert (CLAISEN).

Glykolaldehyd-β-naphthyläther-hydrat, β-Naphthoxyacetaldehyd-hydrat $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des β-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetals (s. u.) mit sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **30**, 1701). — Nadeln (aus Wasser). F: 87°. Schwer löslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung stark.

Glykolaldehyd-β-naphthyläther-diäthylacetal, β-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-naphthol mit Chloracetal und alkoh. Natriumäthylatlösung auf 170—200° (HESSE, *B.* **30**, 1439; ST., *B.* **30**, 1701). — Gelbes Öl von eigentümlichem Geruch (H.). Kp_{60}: 240° (H.); Kp_{17}: 206—207°; D^{14}: 1,0654; n_D^{14}: 1,557 (ST., *B.* **30**, 1701). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid in Eisessig β-Naphthofuran (Syst. No. 2370) (ST., *A.* **312**, 308). — Gibt mit konz. Schwefelsäure unter Verharzung Grünfärbung (H.).

Glykolaldehyd-β-naphthyläther-oxim, β-Naphthoxyacetaldoxim $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Voluminöse weiße Kryställchen. F: 123,5°; löslich in Alkohol (ST., *B.* **30**, 1702). — Gibt bei Einw. von Essigsäureanhydrid β-Naphthoxyessigsäure-nitril (ST.).

Glykolaldehyd-β-naphthyläther-semicarbazon, β-Naphthoxyacetaldehyd-semicarbazon $C_{13}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße, bläulich fluorescierende Krystalle. F: 182° (ST., *B.* **30**, 1701).

Acetol-β-naphthyläther, Acetonyl-β-naphthyläther, β-Naphthoxyaceton $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und Natrium-β-naphtholat (STOERMER, *A.* **312**, 311). — Blätter. F: 78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu Methyl-β-naphthofuran kondensiert.

β-Naphthoxyaceton-oxim $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Blättchen. F: 123° (ST., *A.* **312**, 312).

β-Naphthoxyaceton-semicarbazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 203° (ST., *A.* **312**, 312).

[β-Naphthyl]-d-glykosid, [β-Naphthol]-glykosid $C_{16}H_{18}O_6 = C_{10}H_7\cdot O\cdot \underbrace{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}_{O}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* 70 g β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161) in 150 ccm absol. Alkohol werden zu 28 g β-Naphthol und 11 g KOH in 150 ccm absol. Alkohol gefügt (RYAN, *Soc.* **75**, 1055). Aus β-Acetobrom-d-glykose und Natrium-β-naphtholat in Methylalkohol, neben etwas β-Methylglykosid (KOENIGS, KNORR, *B.* **34**,

964). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 186—187° (Koe., Kn.), 184—186° (R.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und kaltem Wasser (R.). — Wird durch verd. Säuren sowie durch Emulsin hydrolysiert (R.).

Tetraacetyl-[β-naphthyl]-d-glykosid, Tetraacetyl-[β-naphthol]-glykosid $C_{24}H_{26}O_{10}$ = $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Brücke O zwischen erstem und viertem CH). *B.* Durch Schütteln von β-Acetochlor-d-glykose mit Natrium-β-naphtholat in Äther (E. Fischer, Armstrong, *B.* **34**, 2900). Durch Acetylieren von [β-Naphthyl]-d-glykosid (Ryan s. bei E. F., A.). — Federartig gruppierte Nädelchen (aus Alkohol). F: 135—136° (korr.).

Essigsäure-β-naphthylester, β-Naphthylacetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Eisessig auf 240° (Graebe, *A.* **209**, 150). Aus β-Naphthol mit Acetylchlorid (Schaeffer, *A.* **152**, 287). Aus β-Naphthol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Miller, *B.* **14**, 1602 Anm. 1). Durch Einw. von Pyridin und Benzoylchlorid auf eine Lösung von β-Naphthol in Eisessig (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 112). Durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von β-Naphthol in Eisessig mit Pyridin (E., H.). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht schwach anisartig (Sch.; M.). F: 70° (M.; G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Sch.).

Propionsäure-β-naphthylester, β-Naphthylpropionat $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von β-Naphthol und Propionsäure in Pyridin (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 112). — Nädelchen (aus Alkohol). Riecht anisartig. F: 51°.

α-Brom-propionsäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[α-brom-propionat] $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäurebromid und Natrium-β-naphtholat in Benzol (Bischoff, *B.* **39**, 3849). — Krystalle (aus Eisessig). F: 74°. Kp_{15}: 194°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, in heißem Ligroin und Eisessig.

α-Brom-buttersäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[α-brom-butyrat] $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäurebromid und Natrium-β-naphtholat in Benzol (Bi., *B.* **39**, 3849). — Blättchen (aus Ligroin). F: 54°. Kp_{15}: 202°.

Isobuttersäure-β-naphthylester, β-Naphthylisobutyrat $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Isobuttersäure und β-Naphthol in Pyridin (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 112, 113). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 43°.

α-Brom-isobuttersäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[α-brom-isobutyrat] $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäurebromid und Natrium-β-naphtholat in Benzol (Bischoff, *B.* **39**, 3850). — Blättchen (aus Ligroin). F: 97—98°. Kp_{15}: 185°.

Isovaleriansäure-β-naphthylester, β-Naphthylisovalerianat $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Isovaleriansäure und β-Naphthol in Pyridin (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 112, 113). — Flüssig. Riecht ranzig. Erstarrt in Kältemischung zu Nadeln. Kp_{20}: 180—184°.

α-Brom-isovaleriansäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[α-brom-isovalerianat] $C_{15}H_{15}O_2Br = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurebromid und Natrium-β-naphtholat in Benzol (Bischoff, *B.* **39**, 3850). — Derbe Krystallmasse. F: 51°. Kp_{15}: 205°.

β-Chlor-crotonsäure-β-naphthylester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von β-Naphthol, gelöst in überschüssiger Natronlauge, mit β-Chlor-crotonsäurechlorid (Bd. II, S. 416) (Autenrieth, *B.* **29**, 1669). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°.

β-Chlor-isocrotonsäure-β-naphthylester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot CCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von β-Naphthol, gelöst in überschüssiger Natronlauge, mit β-Chlor-isocrotonsäurechlorid (Au., *B.* **29**, 1669). — Blättchen (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Äther.

Oxalsäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthyl-oxalat $C_{22}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Oxalsäurediphenylester und β-Naphthol bei 240—260° (Bischoff, v. Hedenström, *B.* **35**, 3449). — Nadeln. F: 191°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Toluol, Eisessig, schwer in Alkohol, Ligroin, Benzol.

symm. Orthooxalsäure-di-β-naphthylester, symm. Di-β-naphthyl-orthooxalat $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei β-Naphthol, S. 640.

Bernsteinsäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthyl-succinat $C_{24}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Succinylchlorid mit β-Naphthol auf 100° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4082). — Nadeln. F: 163°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Benzol, Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Chloroform, Aceton.

Kohlensäure-methylester-β-naphthylester, Methyl-β-naphthyl-carbonat $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$[1]). Gibt bei 36-stdg. Kochen Methyl-β-naphthyl-äther (EINHORN, *B.* **42**, 2237).

Kohlensäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthyl-carbonat $C_{21}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol und Phosgen in wäßr.-alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. Anmeld. C. 4197; *Frdl.* **3**, 830; vgl. REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **26**, 3055). Wurde auch beim Einleiten von Phosgen in die mit Ameisensäure versetzte Pyridinlösung des β-Naphthols erhalten (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 113, 115). — Blättchen (aus Toluol); Nadeln (aus Essigester). F: 178° (E., H.), 176—177° (R., K.). Löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol; fast unlöslich in Äther (E., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkalicarbonat auf 180—200° Dinaphthopyron (Syst. No. 2473) (FOSSE, *C. r.* **133**, 1053; *A. ch.* [8] **2**, 268).

CO
O

Orthokohlensäure-diäthylester-di-β-naphthylester $C_{25}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7 \cdot O)_2C(O \cdot C_2H_5)_2$[2]). *B.* Aus Kalium-β-naphtholat und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* **13**, 701). — Amorphe Masse. Schmilzt bei Blutwärme; Kp: 298—301°; leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser (B., *B.* **13**, 701). — Liefert beim Kochen Dinaphthopyron (B., *B.* **19**, 2267). Wird von Salzsäure bei 250° in β-Naphthol, CO_2 und Äthylchlorid gespalten (B., *B.* **13**, 701). Wird von Alkalien nicht angegriffen (B., *B.* **13**, 701). Anilin wirkt bei 300° sehr langsam ein unter Bildung von etwas Carbanilid (B., *B.* **13**, 701).

Kohlensäure-β-naphthylester-amid, Carbamidsäure-β-naphthylester $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und β-Naphthol (GATTERMANN, *A.* **244**, 44). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

Monothiokohlensäure-O.O-di-β-naphthylester, Thionkohlensäure-di-β-naphthylester $C_{21}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol, gelöst in Natronlauge, mit Thiophosgen (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 3411). — Blättchen (aus Benzol). F: 212°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. — Liefert mit Anilin β-Naphthol und Thiocarbanilid.

β-Naphthoxyessigsäure, β-Naphthylätherglykolsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Naphthol und Chloressigsäure mit Kalilauge (SPICA, *G.* **16**, 441; vgl. LEES, SHEDDEN, *Soc.* **83**, 758). — *Darst.* Man löst 100 g β-Naphthol in 360 g Kalilauge (1: 2), versetzt mit einer wäßr. Lösung von 95 g Chloressigsäure, verdünnt mit Wasser zu 2 Liter und erhitzt 4 Stdn. lang auf dem Wasserbade; darauf fällt man in der Wärme mit 100 ccm Salzsäure (D: 1,19) (SPITZER, *B.* **34**, 3192). — Prismen (aus Wasser). F: 156° (SPITZER). Mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Essigsäure, Alkohol und Äther (SPITZER; SPICA). — $NH_4C_{12}H_9O_3$. Schuppen. F: 180°; wenig löslich in kaltem Wasser (SPICA). — $KC_{12}H_9O_3$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 2,25 Tle. (SPICA). — $Mg(C_{12}H_9O_3)_2 + 3$ bis $3^1/_2 H_2O$. Krusten. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 0,620 Tle. (SPICA). — $Ba(C_{12}H_9O_3)_2 + 3 H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 0,0504 Tle. (SPICA).

β-Naphthoxyessigsäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthoxyessigsäure mit Alkohol und HCl (SPICA, *G.* **16**, 445). — Tafeln. F: 48—49° (S.). Ist tribolumineseent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58).

β-Naphthoxyessigsäure-m-tolylester $C_{19}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthoxyessigsäure, m-Kresol und $POCl_3$ (BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1115). — Nädelchen (aus Benzin). F: 91—92°.

β-Naphthoxyessigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthoxyessigsäure-äthylester mit konz. Ammoniakwasser (SPICA, *G.* **16**, 445). Aus Kalium-β-naphtholat und Chloracetamid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Nadeln oder Tafeln. F: 147° (S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (S.).

---

[1]) Über Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung vgl. die Arbeit von EINHORN, ROTHLAUF (*A.* **382**, 250), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

[2]) Nach der Arbeit von EINHORN, ROTHLAUF (*A.* **382**, 238), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, dürfte hier ein Gemisch von Kohlensäure-äthylester-β-naphthylester mit Äthyl-β-naphthyl-äther vorliegen.

β-**Naphthoxyessigsäure-nitril** $C_{12}H_9ON = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthoxy-acetaldoxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (STOERMER, *B.* **30**, 1702). — Blättchen. F: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-[β-**Naphthoxy**]-**propionsäure,** β-**Naphthyläthermilchsäure** $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Umsetzung von Natrium-β-naphtholat mit α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° oder in siedendem Alkohol; er gibt bei der Verseifung die Säure (BISCHOFF, *B.* **33**, 1390). — Tafeln (aus Benzol). F: 107—108°. Löslich in der Hitze in Wasser, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol, in der Kälte in Alkohol und Äther.

α-[β-**Naphthoxy**]-**propionsäure-äthylester** $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rhombische Säulen (aus Alkohol) (BI., *B.* **33**, 1390).

α-[β-**Naphthoxy**]-**propionsäure**-β-**naphthylester** $C_{23}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-β-naphthylester und Natrium-β-naphtholat in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3850). — Nadeln (aus Eisessig). F: 95—96°. Unlöslich in Ligroin, löslich in kaltem Benzol, Aceton und Chloroform, in heißem Äther, Alkohol und Eisessig.

α-[β-**Naphthoxy**]-**buttersäure** $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von Natrium-β-naphtholat mit α-Brom-buttersäure-äthylester auf 160° oder in Benzolsuspension; er gibt bei der Verseifung die Säure (BI., *B.* **33**, 1390). — Nadeln (aus heißem Wasser oder kaltem Benzol). F: 126,5°. Löslich in organischen Mitteln.

α-[β-**Naphthoxy**]-**buttersäure-äthylester** $C_{16}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{12}: 200—203° (BI., *B.* **33**, 1390).

α-[β-**Naphthoxy**]-**buttersäure**-β-**naphthylester** $C_{24}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-β-naphthylester und Natrium-β-naphtholat in siedendem Toluol (BI., *B.* **39**, 3851). — Blättchen (aus Eisessig). F: 80—82°. Unlöslich in Ligroin, in der Kälte löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, in der Wärme in Alkohol, Äther und Eisessig.

α-[β-**Naphthoxy**]-**isobuttersäure** $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Umsetzung von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Natrium-β-naphtholat bei 160° oder in siedendem Benzol; er gibt bei der Verseifung die Säure (BI., *B.* **33**, 1391). Durch Kochen von β-Naphthol mit Acetonchloroform, Aceton und Ätznatron bezw. durch 5—6-stdg. Kochen von 20 Tln. β-Naphthol mit 200 Tln. Aceton, $19^1/_2$ Tln. Chloroform und 30—55 Tln. Ätznatron (LINK, D. R. P. 80986; *Frdl.* **4**, 105; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15 I**, 585; *G.* **36 II**, 336). — Tafeln (aus Äther); Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 123° (BI.), 122—123° (L.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, löslicher in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (BA.). — Silbersalz. Weißer, am Licht sich schwärzender Niederschlag (BA.). — $Ba(C_{14}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen (BA.).

α-[β-**Naphthoxy**]-**isobuttersäure-äthylester** $C_{16}H_{18}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_6: 195—200° (BI., *B.* **33**, 1391).

α-[β-**Naphthoxy**]-**isobuttersäure**-β-**naphthylester** $C_{24}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-β-naphthylester und Natrium-β-naphtholat in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3851). — Nadeln (aus Eisessig). F: 100°.

α-[β-**Naphthoxy**]-**isovaleriansäure** $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester auf Natrium-β-naphtholat; er gibt bei der Verseifung die Säure (BI., *B.* **33**, 1391). — Nädelchen (aus Äther-Ligroin). F: 140°.

α-[β-**Naphthoxy**]-**isovaleriansäure-äthylester** $C_{17}H_{20}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{13}: 212° (BI., *B.* **33**, 1391).

α-[β-**Naphthoxy**]-**isovaleriansäure**-β-**naphthylester** $C_{25}H_{22}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-β-naphthylester und Natrium-β-naphtholat in siedendem Xylol (BI., *B.* **39**, 3851). — Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 106°.

β-**Naphthoxyfumarsäure** $C_{14}H_{10}O_5 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Umsetzung von Chlorfumarsäure-diäthylester mit Natrium-β-naphtholat; er wird mit alkoh. Kali verseift (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 422). — Gelbliche Platten. Schwärzt sich bei 230°, schmilzt bei 236° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol. — Zersetzt sich bei längerem Kochen der alkoh. Lösung unter Bildung von β-Naphthol.

β-**Naphthoxyfumarsäure-diäthylester** $C_{18}H_{18}O_5 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbes fluorescierendes Öl. Kp_{12}: 240—242° (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 422).

Di-[β-naphthoxy]-essigsäure $C_{22}H_{16}O_4 = (C_{10}H_7\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Digerieren von 14 g β-Naphthol mit 9 g Dichloressigester und alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 2,3 g Natrium); man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2799). — Prismen (aus heißem Eisessig). F: 134°. — $NaC_{22}H_{15}O_4$.

β-Naphtholglykuronsäure $C_{16}H_{16}O_7 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Erscheint im Harne von Hund und Mensch nach Eingabe von β-Naphthol; man fällt den Harn mit Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Salzsäure (D: 1,12) und schüttelt die β-Naphtholglykuronsäure mit Äther aus (LESNIK, NENCKI, *B.* **19**, 1536; vgl. dazu EDLEFSEN, *A. Pth.* **52**, 446). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus heißem Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (L., N.). F: 150°; wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther; spurenweise in Chloroform; $[\alpha]$: $-88°$ (L., N.). — Wird von Mineralsäuren in β-Naphthol und Glykuronsäure gespalten (L., N.). — Beim Eingießen von konz. Schwefelsäure in die wäßr. Lösung färbt sich die Berührungsstelle beider Schichten blaugrün (L., N.). Über Farbenreaktionen des Harns, die der Anwesenheit von β-Naphtholglykuronsäure in demselben zugeschrieben werden, vgl. EDL. — $Ca(C_{16}H_{15}O_7)_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$ (L., N.).

[β-Amino-äthyl]-β-naphthyl-äther, β-[β-Naphthoxy]-äthylamin $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther mit alkoh. Ammoniak auf 100° (KOELLE, *B.* **13**, 1955). — Amorph. Löslich in Äther. — $C_{12}H_{13}ON + HCl + H_2O$. Nadeln. — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

Schwefelsäure-mono-β-naphthylester, β-Naphthylschwefelsäure $C_{10}H_8O_4S = C_{10}H_7\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin auf β-Naphthol in Schwefelkohlenstoff einwirken läßt und das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Lösungsmittels mit Kalilauge behandelt (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 49). — Kaliumsalz. F: 210°.

Phosphorigsäure-mono-β-naphthylester, Mono-β-naphthyl-phosphit, Mono-β-naphthyl-phosphorigsäure $C_{10}H_9O_3P = C_{10}H_7\cdot O\cdot P(OH)_2$. *B.* Aus Phosphorigsäure-β-naphthylester-dichlorid durch Einw. von Wasser (KUNZ, *B.* **27**, 2563). — Krystallinisch. F: 111°.

Phosphorigsäure-β-naphthylester-dichlorid $C_{10}H_7OCl_2P = C_{10}H_7\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von 60 g β-Naphthol mit 200 g PCl_3 (KUNZ, *B.* **27**, 2563). — Flüssig. Kp_{15}: 179° bis 181°. D^{15}: 1,0781.

Phosphorsäure-mono-β-naphthylester, Mono-β-naphthyl-phosphat, Mono-β-naphthyl-phosphorsäure $C_{10}H_9O_4P = C_{10}H_7\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-β-naphthylester-dichlorid durch Einw. von Wasser (KUNZ, *B.* **27**, 2564). — Krystallinisch. F: 167°. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert, wohl aber durch längeres Kochen mit Wasser oder rascher mit verd. Schwefelsäure zu β-Naphthol und Phosphorsäure verseift.

Phosphorsäure-diäthylester-β-naphthylester, Diäthyl-β-naphthyl-phosphat $C_{14}H_{17}O_4P = C_{10}H_7\cdot O\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-β-naphthylester-dichlorid durch Einw. von Alkohol (KUNZ, *B.* **27**, 2564). — Nicht erstarrendes Öl. D^{18}: 1,0439.

Phosphorsäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthyl-phosphat, Di-β-naphthyl-phosphorsäure $C_{20}H_{15}O_4P = (C_{10}H_7\cdot O)_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. β-Naphthol, gelöst in $10^0/_0$iger Natronlauge, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ neben viel Phosphorsäure-tri-β-naphthylester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2377). Erhitzt man äquimolekulare Mengen β-Naphthol und $POCl_3$, so entsteht neben Phosphorsäure-β-naphthylester-dichlorid ein nichtflüchtiger Rückstand von Phosphorsäure-di-β-naphthylester-chlorid, der mit Natronlauge gekocht wird (KUNZ, *B.* **27**, 2564, 2565). Bei 1-stdg. Erhitzen von Phosphorsäure-tri-β-naphthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (A.). — Prismen (aus Chloroform). F: 147—148° (A.), 142° (K.). Zersetzt sich bei 180—200° (A.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol (K.), Chloroform und siedendem Wasser, schwer in Äther (A.), unlöslich in Petroläther (K.); löslich in 2500 Tln. Wasser von 15° (A.). — Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt (K.). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Natronlauge (A.).

Phosphorsäure-tri-β-naphthylester, Tri-β-naphthyl-phosphat $C_{30}H_{21}O_4P = (C_{10}H_7\cdot O)_3PO$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von β-Naphthol mit PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Kalilauge (SCHAEFFER, *A.* **152**, 289). Bei gelindem Sieden von

etwas mehr als 3 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (HEIM, *B.* **16**, 1768). Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. β-Naphthol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in alkal. Lösung, neben Phosphorsäure-di-β-naphthylester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (A.), 110,5—111° (H., *B.* **16**, 1768), 108° (SCH.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, sowie in Äther und Chloroform (SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Phosphorsäure-di-β-naphthylester (A.). Liefert beim Erhitzen mit KCN β-Naphthonitril und freies β-Naphthol (H., *B.* **16**, 1777).

Phosphorsäure-β-naphthylester-dichlorid $C_{10}H_7O_2Cl_2P = C_{10}H_7 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 50 g β-Naphthol und 53 g $POCl_3$ (KUNZ, *B.* **27**, 2564). — Krystallinisch. F: 39°. Kp_{30}: 204—205°.

Phosphorsäure-tri-β-naphthylester-dichlorid $C_{30}H_{21}O_3Cl_2P = (C_{10}H_7 \cdot O)_3PCl_2$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. PCl_5 bei 150° (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 157). — Bräunliches Öl. — Zersetzt sich oberhalb 310° unter Bildung von β-Chlor-naphthalin. Gibt mit 4 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform Phosphorsäure-di-β-naphthylester-anilid.

Phosphorsäure-di-β-naphthylester-amid $C_{20}H_{16}O_3NP = (C_{10}H_7 \cdot O)_2PO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung von Phosphorsäure-di-β-naphthylester mit PCl_5 und Einw. von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2378). — Blättchen (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Monothiophosphorsäure-O.O-di-β-naphthylester-amid $C_{20}H_{16}O_2NSP = (C_{10}H_7 \cdot O)_2PS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von $PSCl_3$ auf β-Naphthol in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak, neben Monothiophosphorsäure-O-β-naphthylester-diamid (s. u.) (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1110). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°.

Monothiophosphorsäure-O-β-naphthylester-diamid $C_{10}H_{11}ON_2SP = C_{10}H_7 \cdot O \cdot PS(NH_2)_2$. *B.* s. bei Monothiophosphorsäure-O.O-di-β-naphthylester-amid. — Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 176° (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1110).

Arsenigsäure-tri-β-naphthylester, Tri-β-naphthyl-arsenit $C_{30}H_{21}O_3As = (C_{10}H_7 \cdot O)_3As$. *B.* Durch Einw. von $AsCl_3$ auf eine Lösung von Natrium-β-naphtholat in Äther (FROMM, *B.* **28**, 622). — Nadeln (aus Äther). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Orthokieselsäure-tetra-β-naphthylester, Tetra-β-naphthyl-orthosilicat $C_{40}H_{28}O_4Si = (C_{10}H_7 \cdot O)_4Si$. *B.* Beim Erhitzen von $SiCl_4$ mit überschüssigem β-Naphthol (HERTKORN, *B.* **18**, 1697). — Krystalle. Kp_{133}: 430°.

Orthotitansäure-tetra-β-naphthylester, Tetra-β-naphthyl-orthotitanat $C_{40}H_{28}O_4Ti = (C_{10}H_7 \cdot O)_4Ti$. *B.* Aus β-Naphthol und Titantetrachlorid (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 500). — Nicht rein erhalten.

Borsäure-tri-β-naphthylester, Tri-β-naphthyl-borat $C_{30}H_{21}O_3B = (C_{10}H_7 \cdot O)_3B$. *B.* Man erhitzt 7,4 g β-Naphthol, 14 g Benzol und 2 g Bortrichlorid im Einschmelzrohre auf 160° (MICHAELIS, HILLRINGHAUS, *A.* **315**, 42). Aus β-Naphthol mit Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2223). — Blättchen (aus Benzol); Krystallpulver (aus Petroläther). F: 116° (P., G.), 115° (M., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, weniger in Benzol und Petroläther (P., G.). — Wird leicht von Wasser zersetzt (M., H.).

Substitutionsprodukte des β-Naphthols.

1-Chlor-2-oxy-naphthalin, 1-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphthol (CLEVE, *B.* **21**, 895; ZINCKE, *B.* **21**, 3384). Aus β-Naphthol in Schwefelkohlenstoff durch SO_2Cl_2 bei gelindem Erwärmen (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **59**, 225; *B.* **24** Ref., 705). Aus Natrium-β-naphtholat in Schwefelkohlenstoffsuspension durch Chlor (SCHALL, *B.* **16**, 1901). Aus Alkali-β-naphtholaten durch Behandlung mit der gleichmolekularen Menge unterchlorigsaurer Salze bei Gegenwart von Wasser in der Kälte (KALLE & Co., D. R. P. 168824; *C.* **1906** I, 1307). Durch Spaltung von 1-Chlor-2-methoxy-naphthalin mit Salzsäure (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379). — Schuppen (aus Wasser); Nadeln (aus Ligroin); Prismen (aus Chloroform). Rhombisch bisphenoidisch (BÄCKSTRÖM, *B.* **21**, 895; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 376). F: 70—71° (Z.), 70° (C.). Mit Wasserdampf flüchtig (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und kochendem Ligroin (C.). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom 1-Chlor-6-brom-2-oxy-naphthalin (AR., R., *Chem. N.* **59**, 225; **63**, 136; *B.* **24** Ref., 705, 719). Versuche zur Ätherifizierung mit Alkoholen und Schwefelsäure: DAVIS, *Soc.* **77**, 33. Gibt mit p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid 2-Oxy-1-[4-nitro-benzolazo]-naphthalin (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **69**, 1172).

Methyläther $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_6Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-oxy-naphthalin mit Methylchlorid, KOH und Methylalkohol auf 100° (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — *Darst.* Durch Einw. von PCl_5 auf 2-Methoxy-naphthalin (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379). — Platten (aus Alkohol). F: 68° (D.).

Äthyläther $C_{12}H_{11}OCl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* 2 g 1-Chlor-2-oxy-naphthalin, 1,3 g Äthylbromid, 1 g KOH und 12 g Alkohol werden 3 Stdn. auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 40). — Blättchen (aus Alkohol). F: 58°

Acetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 3385). — Tafeln (aus Alkohol). F: 42—43°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Phosphorsäure-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester, Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-phosphat, Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-phosphorsäure $C_{20}H_{13}O_4Cl_2P = (C_{10}H_6Cl\cdot O)_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 1-Chlor-2-oxy-naphthalin in Natronlauge mit $POCl_3$, neben Phosphorsäure-tris-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379). — Nadeln (aus Alkohol + verd. Salzsäure). F: 251°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Wasser.

Phosphorsäure-tris-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester, Tris-[1-chlor-naphthyl-(2)]-phosphat $C_{30}H_{18}O_4Cl_3P = (C_{10}H_6Cl\cdot O)_3PO$. *B.* Man erhält 1-Chlor-2-oxy-naphthalin mit PCl_5 im Schmelzen, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (CLEVE, *B.* **21**, 896). Beim Schütteln einer Lösung von 1-Chlor-2-oxy-naphthalin in Natronlauge mit $POCl_3$, neben Phosphorsäure-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (C.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform (A.).

5-Chlor-2-oxy-naphthalin, 5-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen der Salze der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1557) mit PCl_5 und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (CLAUS, *J. pr.* [2] **39**, 317). — Nadeln. Sublimierbar. F: 128°.

6-Chlor-2-oxy-naphthalin, 6-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf 165° und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben 2.6-Dichlor-naphthalin; während das letztere leicht mit Wasserdampf übergeht, bleibt 6-Chlor-2-oxy-naphthalin im Rückstand, neben einer öligen Verbindung, die bei der Verseifung mit kochender Kalilauge eine weitere Menge 6-Chlor-2-oxy-naphthalin (neben Phosphorsäure und Naphtholsulfonsäure) liefert (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 1483). — Nädelchen (aus Wasser). Sublimiert in Prismen. F: 115° (C., Z.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (C., Z.). — Liefert bei der Oxydation 4-Chlor-phthalsäure (C., DEHNE, *B.* **15**, 321).

Phosphorsäure-mono-[6-chlor-naphthyl-(2)]-ester, Mono-[6-chlor-naphthyl-(2)]-phosphorsäure $C_{10}H_8O_4ClP = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Oxy-naphthalinsulfonsäure-(6) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150° und Behandeln des Produktes mit Wasser, neben anderen Produkten (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 1483). — Blättchen. F: 205°.

7-Chlor-2-oxy-naphthalin, 7-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-7-hydrazino-naphthalin in heißer verd. Salzsäure mittels heißer Kupfersulfatlösung (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] **78**, 154). — Blättchen (aus Ligroin). F: 126,5°.

Acetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Chlor-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] **78**, 154). — Blättchen (aus Toluol). F: 104,5°.

8-Chlor-2-oxy-naphthalin, 8-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150—160° und nachfolgendes Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (CLAUS, VOLZ, *B.* **16**, 3157). — Nadeln. F: 101°. Kp: 307—308°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, weniger in Petroläther, nicht unbeträchtlich in heißem Wasser.

Bis-[x-chlor-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{12}OCl_2 = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 1 Tl. β.β-Dinaphthyläther beim Erhitzen mit 4—5 Tln. PCl_5 (SACHS, *B.* **26**, 252). — Prismen (aus Benzol). F: 128°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig.

1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 1.3-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von konz. Zinnchlorürlösung in eine warme Lösung von 1 Tl. 1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) in 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, *B.* **21**, 3386, 3544). Bei der Reduktion von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Eisessig durch konz. Zinnchlorürlösung in der Wärme (Z., *B.* **21**, 3387, 3552). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Wird von konz. Salpetersäure zu 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 674) oxydiert. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entstehen erst 1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) und dann 1.1.3.3.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 3386). — Tafeln. F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 1.4-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim allmählichen Zusatz von konz. Zinnchlorürlösung zu einer Suspension von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in kaltem Eisessig, neben 1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin (ZINCKE, *B.* **21**, 3387, 3552). Durch Einw. von SO_2Cl_2 auf 1-Chlor-2-oxy-naphthalin bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 136; *B.* **24** Ref., 719). Aus 1.4.5-Trichlor-2-oxy-naphthalin durch Einw. von Natriumamalgam (A., R.). — Nadeln (aus Benzin). F: 123—124°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (Z., *B.* **21**, 3387). — Wird von Salpetersäure zu 4-Chlor-3-nitro-naphthochinon-(1.2) oxydiert (Z., *B.* **21**, 3388). Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht 1.1.4-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Z., *B.* **21**, 3388, 3547, 3552; **22**, 1024); daneben wird ein öliges Produkt erhalten, das HCl entwickelt und bei monatelangem Stehen unter Ausscheidung von 1.4.5-Trichlor-2-oxy-naphthalin teilweise erstarrt (A., R.).

Acetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 3388). — Nadeln. F: 90—91°.

3.6- oder 6.6-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 3.6- oder 6.6-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$. *B.* Wurde neben anderen Produkten erhalten, als ein technisches β-naphtholdisulfonsaures Natrium (technisches G-Salz) mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 auf 210° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert wurde (CLAUS, O. SCHMIDT, *B.* **19**, 3173). — Nädelchen (aus Wasser). F: 125°. Sublimiert nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

1.3.4-Trichlor-2-oxy-naphthalin, 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_5OCl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Zinnchlorür in die Lösung von 1.1.3.3.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Eisessig (ZINCKE, *B.* **21**, 3390, 3554). Bei der Reduktion von 1.1.3.4.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Eisessig mit Zinnchlorür (Z., *B.* **22**, 1031). Bei der Reduktion von 1.1.3.3.4.4-Hexachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., *B.*, **21**, 3558). — Nadeln. F: 162° (Z., *B.* **21**, 3390). — Wird von konz. Salpetersäure zu 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) oxydiert (Z., *B.* **21**, 3390). Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Z., *B.* **21**, 3548).

Acetat $C_{12}H_7O_2Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.4-Trichlor-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **21**, 3390). — Nadeln (aus Eisessig). F: 133,5—134°.

1.4.5-Trichlor-2-oxy-naphthalin, 1.4.5-Trichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_5OCl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot OH$. *B.* Man verteilt 1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin in der 10-fachen Menge Eisessig und leitet 1 Mol.-Gew. Chlor ein; beim Verdunsten der Lösung erhält man 1.1.4-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (ZINCKE, *B.* **21**, 3547) und daneben ein öliges Produkt (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 136; *B.* **24** Ref., 719). Läßt man dieses ölige Produkt monatelang stehen, so gibt es HCl ab und wird teilweise fest; man reinigt den festgewordenen Anteil durch Waschen mit Eisessig und krystallisiert ihn aus Eisessig um, wodurch reines 1.4.5-Trichlor-2-oxy-naphthalin erhalten wird (A., R.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 157—158° (A., R.). — Gibt bei der Oxydation 3-Chlor-phthalsäure (A., R.). Wird durch Natriumamalgam in 1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin übergeführt (A., R.). — Das Acetylderivat schmilzt bei 129° (A., R.).

1-Brom-2-oxy-naphthalin, 1-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, *B.* **15**, 206. — *B.* Durch Versetzen von β-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. Brom in eisessigsaurer Lösung (SMITH, *Soc.* **35**, 789). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Rhombisch bisphenoidisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* **24**, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 377). F: 83° (B.), 84° (S.). Zersetzt sich bei etwa 130° (S.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung Phthalsäure (S.). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure ein zersetzliches Produkt, das beim Behandeln mit Alkali in 1-Nitro-2-oxy-naphthalin übergeht (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **66**, 295; *B.* **24** Ref., 721). Gibt mit PBr_3 1.2-Dibrom-naphthalin (CANZONERI, *G.* **12**, 425). Versuche zur Ätherifizierung mit Alkoholen und Schwefelsäure: DAVIS, *Soc.* **77**, 33. Liefert mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 2-Oxy-1-[4-nitro-benzolazo]-naphthalin; analog reagieren o- und m-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1168).

Methyläther $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* 4 g 1-Brom-2-oxy-naphthalin, 2,7 g Methyljodid, 1,4 g KOH und 10 g Methylalkohol werden 5 Stdn. auf 100° erhitzt (DAVIS,

Soc. **77**, 38). Aus 2-Methoxy-naphthalin und PBr_5 bei gelindem Erwärmen (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4104). — Blättchen (aus Petroläther). F: 84—85° (A., M.), 82,5° (D.).

Äthyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthalin in Eisessiglösung mit 1 Mol.-Gew. Brom (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). Aus 1-Brom-2-oxy-naphthalin durch Äthylierung (D.). — Platten (aus Petroläther). F: 66°.

Propyläther $C_{13}H_{13}OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-β-naphthyläther mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung (DAVIS, *Soc.* **77**, 41). Aus 1-Brom-2-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Propylbromid, KOH und Propylalkohol auf 100° (D.). — Prismenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 35—36°.

Acetat $C_{12}H_9O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Brom-2-oxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1173). — Prismen (aus Alkohol). F: 56° (H., M.). Kp_{20}: 215° (CANZONERI, *G.* **12**, 431). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (C.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H., M.).

Carbonat $C_{21}H_{12}O_3Br_2 = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus einer alkal. Lösung von 1-Brom-2-oxy-naphthalin und Phosgen (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3056). — Nadeln (aus Essigester). F: 188—189°.

6-Brom-2-oxy-naphthalin, 6-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br \cdot OH$. *B.* Durch Digerieren von 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin mit gesättigter Jodwasserstoffsäure bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur (ARMSTRONG, DAVIS, *Chem. N.* **74**, 302; *C.* **1897** I, 238). — Nadeln. F: 127° (A., D.). Ätherifizierung mit Alkoholen und Schwefelsäure: D., *Soc.* **77**, 33.

Methyläther $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* 5 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin werden mit 5 g Methylalkohol 10 Stdn. lang auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 37). — Nadeln (aus Eisessig). F: 105°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform.

Äthyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* 5 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin, 5 g Alkohol und 2 g Schwefelsäuremonohydrat werden 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 39). — Platten (aus Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in Benzol, Essigsäure, Chloroform, Äther, Essigester und Petroläther.

Propyläther $C_{13}H_{13}OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Propylalkohol und Schwefelsäuremonohydrat oder mit Propyljodid und alkoh. Kalilauge (DAVIS, *Soc.* **77**, 40). — Nadeln (aus kalter alkoh. Lösung). Schmilzt bei 63,5°, nach dem Wiedererstarren zunächst bei 56°, längere Zeit darauf wieder bei 63,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Eisessig und Petroläther.

Bis-[6-brom-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{12}OBr_2 = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* 2 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin werden mit 30 g 50%iger Schwefelsäure 12 Stdn. lang gekocht (DAVIS, *Soc.* **77**, 39). — Platten (aus Eisessig). F: 170—171°.

6-Brom-2-acetoxy-naphthalin, [6-Brom-naphthyl-(2)]-acetat $C_{12}H_9O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. F: 103° (ARMSTRONG, DAVIS, *Chem. N.* **74**, 302; *C.* **1897** I, 238).

Bis-[x-brom-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{12}OBr_2 = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von β.β-Dinaphthyläther in Schwefelkohlenstoff (SACHS, *B.* **26**, 252). — F: 132° (S.). Aus Benzol krystallisieren Prismen $2C_{20}H_{12}OBr_2 + 3C_6H_6$, die bei 89° schmelzen (S.); krystallisiert aus Thiophen mit 1 Mol. C_4H_4S (LIEBERMANN, *B.* **26**, 853).

Monothiokohlensäure-O.O-bis-[x-brom-naphthyl-(2)]-ester, Thionkohlensäure-bis-[x-brom-naphthyl-(2)]-ester $C_{21}H_{12}O_2Br_2S = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 3 g Thionkohlensäure-di-β-naphthylester mit 3 ccm Brom und wenig Wasser auf 150° (ECKENROTH, KOCH, *B.* **27**, 3412). — Blättchen (aus Eisessig). F: 171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, am besten löslich in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

1-Chlor-6-brom-2-oxy-naphthalin, 1-Chlor-6-brom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 136; *B.* **24** Ref., 719). — *B.* Aus 1-Chlor-2-oxy-naphthalin und 1 Mol.-Gew. Brom (A., R., *Chem. N.* **59**, 225; *B.* **24** Ref., 705). — Nadeln (durch Sublimation), F: 101°; krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in Nadeln, die bei 92° schmelzen (A., R., *Chem. N.* **59**, 225; *B.* **24** Ref., 705). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 4-Brom-phthalsäure (A., R., *Chem. N.* **63**, 137; *B.* **24** Ref., 719). Geht bei der Destillation mit PCl_5 in 1.2.6-Trichlor-naphthalin über (A., R., *Chem. N.* **63**, 136; *B.* **24** Ref., 719).

Methyläther $C_{11}H_8OClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-6-brom-2-oxy-naphthalin mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol auf 100° (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — Platten (aus Alkohol). F: 92,5°.

Äthyläther $C_{12}H_{10}OClBr = C_{10}H_5ClBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-6-brom-2-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Äthylbromid, NaOH und absol. Alkohol auf 100° (DAVIS, *Soc.* **77**, 40). — Platten (aus Alkohol). F: 77,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Aceton und Essigester.

Propyläther $C_{13}H_{12}OClBr = C_{10}H_5ClBr\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-6-brom-2-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Propylbromid, KOH und Propylalkohol auf 100° (DAVIS, *Soc.* **77**, 41). — Platten (aus Alkohol). F: 60,5°.

1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dibrom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 136; *B.* **24** Ref., 719. — *B.* Aus β-Naphthol durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (A., R., *Chem. N.* **56**, 225; *B.* **24** Ref., 705; vgl. dazu A. R., *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 720). — Nadeln (aus Petroläther), F: 106°; krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in Prismen, die bei 84° schmelzen (A., R., *Chem. N.* **56**, 225; *B.* **24** Ref., 705). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 4-Brom-phthalsäure (A., R., *Chem. N.* **59**, 225; **63**, 137; *B.* **24** Ref., 705, 719). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein zersetzliches Produkt, das bei vorsichtigem Erwärmen mit Essigsäure 6-Brom-naphthochinon-(1.2) neben einer bei 171° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_4O_2Br_2$ liefert, beim Behandeln mit Alkalien oder mit schwefliger Säure in 6-Brom-1-nitro-2-oxy-naphthalin übergeht (A., R., *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722). Liefert mit Eisessig und Natriumnitrit 6-Brom-1-nitro-2-oxy-naphthalin (DAHMER, *A.* **333**, 369). Versuche zur Ätherifizierung mit Alkoholen und Schwefelsäure: DAVIS, *Soc.* **77**, 33. Einw. von Formaldehydlösung und Ammoniak: HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 200064; *C.* **1908** II, 359. — Über die desinfizierende Wirkung des 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalins vgl. BECHHOLD, *C.* **1909** II, 1938.

Methyläther $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* 5 g 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 2,5 g Methyljodid, 1,4 g KOH und 12 g Methylalkohol werden 6 Stdn. auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — Platten (aus Alkohol). F: 100°.

Äthyläther $C_{12}H_{10}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* 2 Mol.-Gew. Brom werden zu 2-Äthoxy-naphthalin in Eisessiglösung getropft, worauf man auf 100° erhitzt (D., *Soc.* **77**, 40). Durch Erhitzen von 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin mit Äthylbromid und alkoh. Kali auf 100° (D.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94°.

Propyläther $C_{13}H_{12}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-β-naphthyläther mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung (D., *Soc.* **77**, 41). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 78°.

Acetat $C_{12}H_8O_2Br_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Platten. F: 125° (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295).

1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin, 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) $C_{10}H_5OBr_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot OH$. *B.* Bei Einw. von etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Brom auf β-Naphthol in Eisessig (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 137, 295; *B.* **24** Ref., 720). — Nadeln (aus Eisessig). F: 155° (A., R.). — Bei der Oxydation entsteht 4-Brom-phthalsäure (A., R.). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein zersetzliches Reaktionsprodukt, das durch vorsichtiges Erwärmen mit Essigsäure 3.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) liefert, beim Behandeln mit Alkalien oder mit schwefliger Säure in 3.6-Dibrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin übergeht (A., R., *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722). Desinfizierende Wirkung: BECHHOLD, *C.* **1909** II, 1938.

Acetat $C_{12}H_7O_2Br_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin mit Acetylchlorid (A., R., *Chem. N.* **63**, 137, 295; *B.* **24** Ref., 720). — Nadeln (aus Benzol und aus Eisessig). F: 184°.

1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin, 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) $C_{10}H_4OBr_4 = C_{10}H_3Br_4\cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthol und etwas mehr als 4 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 720; vgl. SMITH, *Soc.* **35**, 789). — Nadeln. F: 172° (A., R.). Schwer löslich in Essigsäure (A., R.). — Liefert bei der Oxydation 4-Brom-phthalsäure (A., R.). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein zersetzliches Produkt, das bei vorsichtigem Erwärmen mit Essigsäure 3.4.6-Tribrom-naphthochinon-(1.2) liefert, beim Behandeln mit Alkalien oder mit schwefliger Säure in 3.4.6-Tribrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin übergeht (A., R., *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722).

Acetat $C_{12}H_6O_2Br_4 = C_{10}H_3Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin durch Acetylchlorid (A., R., *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 720). — Nadeln (aus Benzol + Essigsäure). F: 189—190°.

x.x.x.x.x-Pentabrom-2-oxy-naphthalin, x.x.x.x.x-Pentabrom-naphthol-(2) $C_{10}H_3OBr_5 = C_{10}H_2Br_5\cdot OH$. *B.* Man löst 2—3 g Aluminium in überschüssigem Brom, trägt bei 0° nach und nach 10 g β-Naphthol ein und erwärmt, wenn die Bromwasserstoff-Entwicklung aufhört, auf dem Wasserbade (FLESSA, *B.* 17, 1480). — Nadeln (aus Phenol + Äther). F: 237°. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure ein Tetrabrom-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 674), das sich durch Salpetersäure bei 150° zu einer Tribromphthalsäure weiter oxydieren läßt. — $NaC_{10}H_2OBr_5$. Nadeln.

1-Jod-2-oxy-naphthalin, 1-Jod-naphthol-(2) $C_{10}H_7OI = C_{10}H_6I\cdot OH$. *B.* Man tröpfelt eine heiße, essigsaure Lösung von 35,2 g Jod in eine kalte eisessigsaure Lösung von 20 g β-Naphthol, 20 g Bleizucker und 20 g entwässertem Natriumacetat, filtriert und fällt das Filtrat mit Wasser (MELDOLA, *Soc.* 47, 525). Beim Übergießen von Jodstickstoff mit einer Lösung von β-Naphthol in Natronlauge (LEPETIT, *G.* 20, 107). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* 24, 255; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 377). F: 90° (B.), 94,5°; wenig löslich in kochendem Wasser (ME.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phthalsäure (ME.). Gibt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 2-Oxy-1-[4-nitro-benzolazo]-naphthalin (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* 89, 1168).

Carbonat $C_{21}H_{12}O_3I_2 = C_{10}H_6I\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6I$. *B.* Aus 1-Jod-2-oxy-naphthalin in Natronlauge mit Phosgen (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* 28, 3057). — Nadeln (aus Essigester). F: 188—189°.

1-Nitroso-2-oxy-naphthalin, 1-Nitroso-naphthol-(2), α-Nitroso-β-naphthol $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4\langle{C(NO):C\cdot OH \atop CH{=\!=}CH}$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (β-Naphthochinon-α-oxim) $C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop CH{=\!=}CH}$, Syst. No. 674.

1-Nitro-2-oxy-naphthalin, 1-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei Behandlung von β-Naphthol mit Diacetyl-orthosalpetersäure unter Kühlung (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* 1903 II, 1109). Man läßt auf 1-Brom-2-oxy-naphthalin Salpetersäure einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalien oder mit schwefliger Säure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* 63, 295, 296; *B.* 24 Ref., 721, 722). Aus 1-Nitro-naphthalin bei 50—60° durch feinverteiltes Natriumhydroxyd (WOHL, D. R. P. 116790; *C.* 1901 I, 149). Bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Salpetersäure (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 151). Beim Kochen von 1-Nitro-2-acetamino-naphthalin mit 10 Tln. 6%iger Natronlauge (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 46). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 103° (L., J.). Leicht löslich in Alkohol (L., J.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* 42, 630. Nimmt beim Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol.-Gew. NH_3 auf (KORCZYŃSKI, *C.* 1908 II, 2009; 1909 II, 805). — Gibt beim Erhitzen mit Alkalilaugen unter Druck Benzoesäure und Phthalsäure neben Zwischenprodukten, die sich zu diesen Säuren oxydieren lassen (Basler chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* 1902 II, 1371). — Natriumsalz. Rote Nadeln. Unlöslich in Natronlauge. Gibt mit Baryt- und Bleisalzen rote Niederschläge (L., J.).

1-Nitro-2-methoxy-naphthalin, Methyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{11}H_9O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2,5 g Methyl-β-naphthyl-äther in 30 ccm Eisessig durch 2 ccm Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung (MUNBICI, *G.* 39 II, 127). Aus Methyl-β-naphthyläther und Diacetyl-orthosalpetersäure (PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* 1903 II, 1109). Aus Methyl-β-naphthyl-äther in CCl_4 mit Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* 39, 3802). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 128° (F.), 126—127° (M.), 126° (P., DE K.).

1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin, Äthyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthyl-äther in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,43) unter Kühlung (WITTKAMPF, *B.* 17, 394), neben Isomeren (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 22; 45, 614; 46, 160). Aus Äthyl-β-naphthyl-äther in Tetrachlorkohlenstoff mit Benzoylnitrat (FRANCIS, *B.* 39, 3802). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 103° bis 104° (W.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Äther (W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (GAESS, *J. pr.* [2] 43, 23). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Gegenwart von fixen Alkalien 2-Äthoxy-1-amino-

naphthalin, in Gegenwart von Ammoniumacetat Diäthoxyazoxynaphthalin $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ (ROHDE, *Z. El. Ch.* 7, 340). Wird durch Salpetersäure (D: 1,43) bei 0° in 1.6-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin und 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin übergeführt (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 29). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—170° 1-Nitro-2-amino-naphthalin (W.), analog mit alkoh. Methylamin 1-Nitro-2-methylamino-naphthalin (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1602).

Acetonyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther, [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyaceton $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 10 g Kaliumsalz des 1-Nitro-2-oxy-naphthalins mit je 20 g Chloraceton und Aceton auf 100° (STOERMER, FRANKE, *B.* **31**, 759). — Gelbliche Nadeln. F: 145°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in heißem Alkohol. — Wird von Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung in Methylnaphthomorpholin (Syst. No. 4197) übergeführt. — Disulfitverbindung. Schüppchen. Wird durch Wasser zerlegt.

Oxim $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. F: 158° (ST., F., *B.* **31**, 759).

Semicarbazon $C_{14}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Gelblichweiße Nadeln. F: 208° (ST., F., *B.* **31**, 759).

1-Nitro-2-acetoxy-naphthalin, [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetat $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen des Natriumsalzes vom 1-Nitro-2-oxy-naphthalin in mit absol. Äther verd. Acetylchlorid (BÖTTCHER, *B.* **16**, 1938). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub 2-Oxy-1-acetamino-naphthalin und Äthenylaminonaphthol $C_{10}H_6<^N_O>C \cdot CH_3$.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure $C_{12}H_9O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Naphthoxyessigsäure durch Nitrierung (SPITZER, *B.* **34**, 3195; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58614; *Frdl.* **3**, 438; LEEDS, SHEDDEN, *Soc.* **83**, 758). Aus dem Kaliumsalz des 1-Nitro-2-oxy-naphthalins und chloressigsaurem Kalium durch Kochen der wäßr. Lösung (L., SH.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 192° (SP.), 188—189° (L., SH.). Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Äther und Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol und in heißer Essigsäure (SP.). — Gibt beim Kochen mit Eisen und Essigsäure (L., SH.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure β-Naphthomorpholon $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH-CO\\O-CH_2\end{matrix}$ (SP.; B. A. S.). — Ammoniumsalz. Gelbe Plättchen. In heißem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem ziemlich schwer (SP.). — $NaC_{12}H_8O_5N + H_2O$. Gelbe Nadeln (SP.). — $KC_{12}H_8O_5N + \frac{1}{2} H_2O$. In heißem Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in konz. Kalilauge (SP.).

Äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure mit Alkohol und HCl (SPITZER, *B.* **34**, 3195). — Gelbliche Nadeln. F: 100°.

Chlorid $C_{12}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure in Benzol mit PCl_5 (SPITZER, *B.* **34**, 3196). — Gelbe Plättchen. F: 94°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Amid $C_{12}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure mit Ammoniumcarbonat bei 110° (SP., *B.* **34**, 3196). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

5-Nitro-2-oxy-naphthalin, 5-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* **25**, 2079). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 147°; leicht löslich in heißem Wasser sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., S.). — Kuppelung mit Diazoniumverbindungen: ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116.

Äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 5-Nitro-2-oxy-naphthalins durch Kochen mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* **25**, 2079). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

6-Nitro-2-oxy-naphthalin, 6-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-2-äthoxy-naphthalin mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Salzsäure und 6 Tln. Eisessig auf 200° in geringer Menge (GAESS, *J. pr.* [2] **45**, 616; **46**, 160). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 156—158°.

Äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben isomeren Verbindungen beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2-Äthoxy-naphthalin mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,43) (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 22; **45**, 615; **46**, 160). — Nadeln (aus konz. petrolätherischer Lösung). F: 114°; sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in kaltem Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (G., *J. pr.* [2] **43**, 24). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,14) auf 180—200° 4-Nitro-phthalsäure (G., *J. pr.* [2] **43**,

24). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° 1.6-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (G., *J. pr.* [2] **43**, 37). Bleibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° unverändert (G., *J. pr.* [2] **43**, 25). Gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Salzsäure und 6 Tln. Eisessig auf 200—210° etwas 6-Nitro-2-oxy-naphthalin und etwas eines bei 192° schmelzenden Chlornitronaphthols (?) (G., *J. pr.* [2] **45**, 616).

6-Nitro-2-oxy-naphthalin, 6-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Nitro-2-äthoxy-naphthalin bei 6-stdg. Erhitzen mit 5 Tln. konz. Salzsäure und 10 Tln. Eisessig auf 160—170° (GAESS, *J. pr.* [2] **45**, 614; **46**, 160). Aus 8-Nitro-2-amino-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* **25**, 2082). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 144—145° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol (G.). — Kuppelung mit Diazoniumverbindungen: ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116.

Äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthalin in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,43), neben Isomeren (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 22). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 72—73°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Alkohol und Petroläther. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 180—190° nicht angegriffen. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin.

Acetat $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-2-oxy-naphthalin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GAESS, *J. pr.* [2] **45**, 615; **46**, 160). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas in heißem Wasser.

Bis-[x-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Man versetzt eine 80—90° warme Lösung von 1 Tl. β.β-Dinaphthyläther in 12 Tln. Eisessig mit 8 Tln. Salpetersäure (D: 1,45) und erwärmt nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade (SACHS, *B.* **26**, 253). — Gelbe, undeutliche Nadeln (aus Eisessig). F: 145°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig.

Bis-[x-chlor-x-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{10}O_5N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot O \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Bis-[x-chlor-naphthyl-(2)]-äther (S. 649), gelöst in warmem Eisessig und Salpetersäure (D: 1,45) (SACHS, *B.* **26**, 253). — Orangegelb. F: 76°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

6-Brom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 6-Brom-1-nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Suspension von 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin mit Salpetersäure und Behandeln des Produktes mit Alkalilauge oder mit schwefliger Säure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722). Aus 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin und Natriumnitrit in Eisessig (DAHMER, *A.* **333**, 370). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (D.), 122° (A., R.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin (D.).

Acetat $C_{12}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-1-nitro-2-oxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (D., *A.* **333**, 370). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 115—117°.

Bis-[x-brom-x-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot C_{10}H_5Br \cdot NO_2$. *B.* Aus Bis-[x-brom-naphthyl-(2)]-äther (S. 651) in warmem Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,45) (SACHS, *B.* **26**, 253). — Gelbe, undeutliche Prismen (aus Eisessig). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3.6-Dibrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 3.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Man läßt auf 1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin Salpetersäure einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalien oder mit schwefliger Säure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722). — F: 163°.

3.4.6-Tribrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 3.4.6-Tribrom-1-nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_4O_3NBr_3 = O_2N \cdot C_{10}H_3Br_3 \cdot OH$. *B.* Man läßt auf 1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin Salpetersäure einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalien oder mit schwefliger Säure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721, 722). Schwärzt sich bei 135°; schmilzt bei 136° unter Zersetzung.

1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dinitro-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthol in Alkohol durch verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* **3**, 846). Durch Einleiten nicht getrockneter nitroser Gase (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine gekühlte äther. Lösung von β-Naphthol und 48-stdg. Stehenlassen der gekühlten Lösung (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3246). Beim Kochen des Äthyl-[1.6-dinitro-

naphthyl-(2)]-äthers mit alkoh. Kalilauge (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 31). Aus 1-Nitroso-2-oxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,5) bei ca. 40—50° (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1172). — *Darst.* Man löst 50 g β-Naphthylamin unter Zusatz von 30—35 ccm Salzsäure (D: 1,19) in 1 Liter heißem Wasser, läßt auf 30—40° erkalten, gibt dann ein Gemisch von 100 g konz. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser hinzu und verdünnt das Ganze auf 3 Liter. Nun wird bei 25—35° eine Lösung von 25 g $NaNO_2$ zugefügt und die klare Flüssigkeit mit 400 ccm Salpetersäure (D: 1,35) gekocht. Das ausgeschiedene 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin wird in verd. Kalilauge gelöst und das auskrystallisierte Kaliumsalz durch Salzsäure zerlegt (GRAEBE, DREWS, *B.* **17**, 1171; GR., *A.* **335**, 142). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter plötzlicher Bräunung bei 195° (WA., WI.). Äußerst schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform (WA., WI.). Bindet beim Behandeln mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur 2 Mol.-Gew. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure 4-Nitro-phthalsäure (GR., D.). Geht beim 5—8-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150—160° in 1.6-Dinitro-2-amino-naphthalin über (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2418). — $KC_{10}H_5O_5N_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser allmählich beim Stehen im Exsiccator, schnell bei 100° und färbt sich dabei rot. Färbt Wolle an (GR., D.). — $AgC_{10}H_5O_5N_2$. Intensiv gelblich rot (GR., D.). — $Ba(C_{10}H_5O_5N_2)_2 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° und färbt sich dabei ziegelrot (LÖWE, *B.* **23**, 2542).

Methyläther $C_{11}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen des trocknen Kaliumsalzes des 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalins mit Dimethylsulfat (GRAEBE, *A.* **335**, 143). Aus dem Silbersalz des 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalins mit Methyljodid bei 100° (MUNDICI, *G.* **39** II, 127 Anm.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 204° (O.), 198° bis 200° (M.).

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalins mit Äthyljodid bei 100° (GRAEBE, DREWS, *B.* **17**, 1172). Aus 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin bei 2-tägigem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung, neben 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 29). Aus 6-Nitro-2-äthoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung (GA.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Petroläther). F: 144°; mäßig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Aceton (GA.).

1.8-Dinitro-2-oxy-naphthalin, 1.8-Dinitro-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 33). — Gelbe Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung 3-Nitro-phthalsäure. — $AgC_{10}H_5O_5N_2$. Braune Prismen. — $Ba(C_{10}H_5O_5N_2)_2 + H_2O$. Kupferglänzende gelbrote Nädelchen.

Äthyläther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin bei 2-tägigem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung, neben 1.6-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 29, 33). Aus 8-Nitro-2-äthoxy-naphthalin mit Salpetersäure (G.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 215°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, leicht in Chloroform und Aceton. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 180—190° 1.8-Dinitro-2-amino-naphthalin.

5.6-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin, Äthyl-[5.8-dinitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-sulfid $S(C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ mit 10 Tln. Essigsäure (von 90%) und fügt unter Kühlung mit Eiswasser allmählich 5 Tle. rauchende Salpetersäure hinzu (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3360). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Wird von verd. Salpetersäure bei 160—170° zu 3.6-Dinitro-phthalsäure oxydiert.

1.6.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin, Methyl-[1.6.8-trinitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{11}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 2-Methoxy-naphthalin in mit etwas Eisessig verd. Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (STAEDEL, *A.* **217**, 172). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 213°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr bei 50° 1.6.8-Trinitro-2-amino-naphthalin.

1.6.8-Trinitro-2-äthoxy-naphthalin, Äthyl-[1.6.8-trinitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 2-Äthoxy-naphthalin in mit etwas Eisessig verd. Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (STAEDEL, *A.* **217**, 171). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Bis-[x.x.x-trinitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{20}H_8O_{13}N_6 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot C_{10}H_4(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. β.β-Dinaphthyläther in 12 Tle. gekühlte Salpetersäure

(D: 1,52) (SACHS, *B.* **26**, 253). — Gelbe Krystallmasse (aus Essigester). Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Essigester.

[1.x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure $C_{12}H_7O_9N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure in konz. schwefelsaurer Lösung (SPITZER, *B.* **34**, 3197). — Gelbliche Nadeln. F: 239—240°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und heißem Wasser. — $NH_4C_{12}H_6O_9N_3$. Gelbe Nadeln. — $NaC_{12}H_6O_9N_3 + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $KC_{12}H_6O_9N_3$. Gelbe Nädelchen.

Äthylester $C_{14}H_{11}O_9N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [1.x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure mit Alkohol und HCl (SPITZER, *B.* **34**, 3198). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

Chlorid $C_{12}H_6O_8N_3Cl = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus [1-x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure mit PCl_5 in Benzol (SP., *B.* **34**, 3198). — Schwach gelbe Platten. F: 159° bis 160° (Zers.).

Amid $C_{12}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der [1.x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure mit Ammoncarbonat bei 110—120° (SP., *B.* **34**, 3198). — Gelbe Krystalle. F: 221—222°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Schwefelanalogon des β-Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Selenverbindungen).

2-Sulfhydryl-naphthalin, Thio-β-naphthol, β-Naphthylmercaptan $C_{10}H_8S = C_{10}H_7\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von β-Naphthalinsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (BILLETER, *B.* **8**, 463) oder mit siedender Zinnchlorürlösung (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739). Neben anderen Produkten aus β-naphthalinsulfonsaurem Natrium beim Erhitzen mit KSH in eisernen Gefäßen unter Druck (SCHWALBE, *B.* **39**, 3103). Aus $\beta.\beta$-Dinaphthyldisulfid durch Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 220, 221). Aus $\beta.\beta$-Dinaphthyldisulfid durch Erhitzen mit Kaliumhydrosulfidlösung unter Zusatz von etwas Alkohol (SCHW.). Durch Behandlung von β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumxanthogenat, Verseifung des entstandenen rohen Thiokohlensäure-O-äthylester-S-β-naphthylesters durch heiße alkoh. Kalilauge und Kochen des Rohproduktes mit Zinkstaub und Salzsäure (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 219, 220). — *Darst.* Man reduziert β-Naphthalinsulfochlorid mit Zinkstaub und Wasser erst bei 60°, dann bei 70°, wobei das Zinksalz der β-Naphthalinsulfinsäure entsteht, kühlt auf 18° ab, fügt verd. Salzsäure und dann Zinkstaub hinzu und erwärmt nach längerem Stehen in der Kälte zu mäßigem Sieden (BOURGEOIS, *R.* **18**, 441). — Schuppen von widerlichem, jedoch nicht starkem Geruch (aus Alkohol) (BI.). F: 81° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 824). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (KR., SCHÖ.; BOU.). Kp: 286° (KR., SCHÖ.), 288° (Zers.) (BOU.). Kp_{100}: 210,5°; Kp_{50}: 189°; Kp_{20}: 162,7°; $Kp_{10,3}$: 146,3° (BOU.); Kp_{15}: 153,5° (KR., SCHÖ.). Schwer löslich in Wasser (KR., SCHÖ.); sehr leicht löslich in Petroläther (SCHW.), Alkohol und Äther (KR., SCHÖ.). — Zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck teilweise in $\beta.\beta$-Dinaphthylsulfid und Schwefelwasserstoff (BOU.). $\beta.\beta$-Dinaphthylsulfid entsteht auch bei der Destillation von Blei-β-naphthylmercaptid unter vermindertem Druck (KR., SCHÖ.). Thio-β-naphthol oxydiert sich an der Luft in Gegenwart von Alkalien leicht zu $\beta.\beta$-Dinaphthyldisulfid (L.). Das Natriumsalz gibt mit o-chlor-benzoesaurem Natrium in Gegenwart von Kupferpulver bei 220—230° β-Naphthyläther-thiosalicylsäure $C_{10}H_7\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (GOLDBERG, *B.* **37**, 4527). Thio-β-naphthol verbindet sich mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung zu $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 2202) (L.; vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2470). Titrimetrische Bestimmung von Thio-β-naphthol in alkoh. Lösung durch Oxydation zum Disulfid mit wäßr. $^n/_{10}$-Jodlösung: KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739. Titrimetrische Bestimmung in alkoh. Lösung mit $^n/_{10}$-Kalilauge: KL., C. — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Orangegelbes Krystallpulver (BI.).

Methyl-β-naphthyl-sulfon $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit CH_3I (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 103). — Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). Anscheinend monoklin (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 103; *Z. Kr.* **28**, 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 393). F: 142—143°; leicht löslich in Alkohol und Benzol (O., R., T.).

Dimethyl-β-naphthyl-sulfoniumhydroxyd, Dimethyl-β-naphthyl-sulfinhydroxyd $C_{12}H_{14}OS = C_{10}H_7\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Blei-β-naphthylmercaptid und Dimethylsulfat auf 100° (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **39**, 3560). — $2C_{12}H_{13}ClS + PtCl_4$. Fleischrotes Krystallpulver. Schmilzt bei 177° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser.

Äthyl-β-naphthyl-sulfid $C_{12}H_{12}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thio-β-naphthol durch Erhitzen mit Äthyljodid, KOH und Alkohol auf 120—150° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 824). — Krystallinisch. F: 16°. Kp_{15}: 170,5°.

Äthyl-β-naphthyl-sulfon $C_{12}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit Äthylbromid (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 103). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43—45°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Petroläther.

Propyl-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure bei 110° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

[β.γ-Dichlor-propyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2Cl_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Allyl-β-naphthyl-sulfon in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor (TROEGER, HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 205). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 104—105°. Fast unlöslich in kaltem Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, sehr leicht in Essigester.

[β-Brom-propyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{13}O_2BrS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-β-naphthyl-sulfon und Bromwasserstoff-Eisessig bei 120° (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 489). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 124°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht [β-Oxy-propyl]-β-naphthyl-sulfon. Alkoh. Kali spaltet in HBr und Allyl-β-naphthyl-sulfon.

[β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2Br_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-β-naphthyl-sulfon, gelöst in Eisessig bei 50°, und Brom (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 487). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 135° entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_3S$ (s. u.). Beim Kochen mit benzolsulfinsaurem Alkali und Alkohol entsteht β-[Phenylsulfon]-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ (?) (CH und CH_2 durch O verbunden). *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon mit Wasser bei 135° (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 487). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

[β-Jod-propyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{13}O_2IS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-β-naphthyl-sulfon mit Jodwasserstoff-Eisessig bei 120° (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 491). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, weniger in Äther, unlöslich in Petroläther.

Isopropyl-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure durch Erhitzen der Lösung mit Kali auf 170° (TROEGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 337). — Krystalle. F: 73°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Allyl-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von β-naphthalinsulfinsaurem Salz mit Allylbromid (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. — Wird von Zink und Salzsäure nicht verändert. Addiert Brom, HBr und HI. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° [β-Oxy-propyl]-β-naphthyl-sulfon. Wird durch alkoh. Kali nicht verseift.

Phenyl-β-naphthyl-sulfid $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 Tln. Blei-β-naphthylmercaptid mit 4 Tln. Brombenzol auf 225° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3048; B., *B.* **28**, 2327). Durch Erhitzen von β-Brom-naphthalin mit Blei-phenylmercaptid auf 230° (B.). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 51,8° (korr.); Kp_{11}: 225° (korr.) (B.).

Phenyl-β-naphthyl-sulfon $C_{16}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-β-naphthyl-sulfid in Eisessig mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3049). Aus Benzolsulfonsäure, Naphthalin und P_2O_5 bei 170—190°, neben Phenyl-α-naphthyl-sulfon (MICHAEL, ADAIR, *B.* **10**, 585). Beim Erhitzen von β-Naphthalinsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° (M., A.). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphthalin und Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub (CHRUSCHTSCHOW, *B.* **7**, 1157). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther) (M., A.). F: 115—116° (M., A.).

o-Tolyl-β-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Blei-β-naphthylmercaptid mit o-Brom-toluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* **24**, 2265; **28**, 2328). — Öl. Kp_{11}: 229,5° (korr.). D_4^{15}: 1,1420.

m-Tolyl-β-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid durch Erhitzen mit m-Brom-toluol auf 225° (BOURGEOIS, *B.* **24**, 2264; **28**, 2328). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Kp_{11}: 235° (korr.).

p-Tolyl-β-naphthyl-sulfid $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid durch Erhitzen mit p-Brom-toluol auf 225° (B., *B.* **24**, 2264; **28**, 2328). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 70,5°. Kp_{11}: 237° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-β-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid durch Erhitzen mit 4-Brom-1.2-dimethyl-benzol (B., *B.* **28**, 2328). — Warzen (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{11}: 251,5° (korr.).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-β-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid und 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol durch Erhitzen (B., *B.* **26**, 2328). — Nadeln. F: 39,5°. Kp_{11}: 243,5°. Schwer löslich in Alkohol.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-β-naphthyl-sulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid und 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol durch Erhitzen (B., *B.* **28**, 2328). — Nadeln. F: 36,7°. Kp_{11}: 240° (korr.).

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-β-naphthyl-sulfid $C_{19}H_{18}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Blei-β-naphthylmercaptid und 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol durch Erhitzen (B., *B.* **26**, 2326). — Prismen. F: 87,5° (korr.). Kp_{11}: 245° (korr.).

α.β-Dinaphthylsulfid $C_{20}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt Blei-β-naphthylmercaptid mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. α-Brom-naphthalin 2—3 Stdn. lang auf 220° und dann ebenso lange auf 240° (Krafft, *B.* **23**, 2368). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 50—51°. Kp_{15}: 290—291°.

α.β-Dinaphthylsulfon $C_{20}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von α.β-Dinaphthylsulfid mit Chromsäuregemisch (Krafft, *B.* **23**, 2369). Durch Erhitzen von Naphthalin mit konz. Schwefelsäure auf 180—200°, neben anderen Produkten (Stenhouse, Groves, *B.* **9**, 683; K., *B.* **23**, 2365; vgl. Euwes, *R.* **28**, 318, 327). — F: 122,5—123° (K.).

β.β-Dinaphthylsulfid $C_{20}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Destillation von Blei-β-naphthylmercaptid (Krafft, Schönherr, *B.* **22**, 825). Beim Erhitzen von β.β-Dinaphthyldisulfid mit Kupferpulver (K., Sch.). Beim Erhitzen von β.β-Dinaphthylsulfon mit 1 At.-Gew. Schwefel (K., Vorsters, *B.* **26**, 2816). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 151°; Kp_{15}: 295—296° (K., Sch.); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 201—202° (K., Weilandt, *B.* **29**, 1327). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in CS_2 (K., Sch.).

β.β-Dinaphthylsulfon $C_{20}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphthalin und konz. Schwefelsäure bei 180—200°, neben anderen Produkten (Stenhouse, Groves, *B.* **9**, 682; Krafft, *B.* **23**, 2365; vgl. Euwes, *R.* **28**, 318, 327). Bei der Oxydation von β.β-Dinaphthylsulfid in Eisessig mit Chromsäuregemisch (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (St., G.). Siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 245° (K., Weilandt, *B.* **29**, 1327). Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, schwer in Alkohol und kochendem Äther, ziemlich in heißem Benzol und Eisessig (St., G.). — Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht β.β-Dinaphthylsulfid (K., Schönherr, *B.* **22**, 826). Löst sich in heißer konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (St., G.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° β-Chlor-naphthalin und β-Naphthalinsulfochlorid (Cleve, *Bl.* [2] **25**, 257).

Methyl-β.β-dinaphthylsulfoniumhydroxyd, Methyl-β.β-dinaphthylsulfinhydroxyd $C_{21}H_{18}OS = (C_{10}H_7)_2S(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus β.β-Dinaphthylsulfid und Dimethylsulfat bei 100° (Kehrmann, Duttenhöfer, *B.* **36**, 4199). — $2C_{21}H_{17}S \cdot Cl + PtCl_4$. F: 135—145°.

[β-Oxy-äthyl]-β-naphthyl-sulfon, β-[Naphthyl-(2)-sulfon]-äthylalkohol $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus α.β-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-äthan mit 30%iger Kalilauge bei 100° (Troeger, Budde, *J. pr.* [2] **66**, 139). — Krystallpulver. F: 88—90°. In Äther leicht löslich.

Äthylen-bis-β-naphthylsulfon, α.β-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-äthan $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in siedendem Alkohol (Troeger, Budde, *J. pr.* [2] **66**, 138). — Nadeln. F: 258°.

[β-Oxy-propyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{13}H_{14}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-β-naphthyl-sulfon mit Wasser auf 150° (Troeger, Artmann, *J. pr.* [2] **58**, 486). Aus [β-Brom-propyl]-β-naphthyl-sulfon beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (T., A.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

β-[Phenylsulfon]-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan $C_{19}H_{18}O_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon mit benzolsulfinsaurem Salz und Alkohol unter zeitweiser Neutralisierung der Reaktionsflüssigkeit durch Alkalien (T., A., *J. pr.* [2] **58**, 498). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 123°.

Propylen-bis-β-naphthylsulfon, α.β-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan $C_{23}H_{20}O_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Kochen von β-naphthalinsulfinsaurem

Salz mit 1.2-Dibrom-propan und Alkohol; die sauer werdende Reaktionsflüssigkeit wird von Zeit zu Zeit neutralisiert (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 493). — Blätter (aus Alkohol). F: 123°.

Über eine mit α.β-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan isomere Verbindung $C_{23}H_{20}O_4S_2$ vgl. bei β-Naphthalinsulfinsäure, Syst. No. 1511.

Trimethylen-bis-β-naphthylsulfon, α.γ-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan $C_{23}H_{20}O_4S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Salz beim Kochen mit 1.3-Dibrom-propan und Alkohol unter zeitweiser Neutralisierung der sauer werdenden Flüssigkeit (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 493). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 145°.

[β.γ-Disulfhydryl-propyl]-β-naphthyl-sulfon, α.β-Dimercapto-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan, γ-[Naphthyl-(2)-sulfon]-dithiopropylenglykol $C_{13}H_{14}O_2S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon und Kaliumhydrosulfid (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 465). — Weiß, amorph.

[β.γ-Bis-isoamylthio-propyl]-β-naphthyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylthio-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan, γ-[Naphthyl-(2)-sulfon]-dithiopropylenglykol-diisoamyläther $C_{23}H_{34}O_2S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon und Natrium-isoamylmercaptid (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 465). — Dickflüssiges rötlichgelbes Öl.

[β.γ-Bis-isoamylsulfon-propyl]-β-naphthyl-sulfon, α.β-Bis-isoamylsulfon-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan $C_{23}H_{34}O_6S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation des α.β-Bis-isoamylthio-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-propans mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 466). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 136°.

{β.γ-Bis-[naphthyl-(2)-thio]-propyl}-naphthyl-(2)-sulfon, α.β-Bis-[naphthyl-(2)-thio]-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan, γ-[Naphthyl-(2)-sulfon]-dithiopropylenglykol-di-naphthyl-(2)-äther $C_{33}H_{26}O_2S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 10 g [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon und Natrium-β-naphthylmercaptid, erhalten aus 1,2 g Natrium und einer Lösung von 8,2 g Thio-β-naphthol in absol. Alkohol (TROEGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 499). — Körner (aus Eisessig). F: 129°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Methylalkohol.

Allyl-tris-β-naphthylsulfon, α.β.γ-Tris-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan $C_{33}H_{26}O_6S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Salz, 1.2.3-Tribrom-propan und Alkohol bei 120° (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 494). — Flocken. F: 230°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Eisessig.

Acetonyl-β-naphthyl-sulfon, β-Naphthylsulfon-aceton $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Salz durch Erwärmen mit Chloraceton in wäßr.-alkoh. Lösung (TROEGER, BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 399). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Eisessig). F: 130°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln und in heißem, nicht in kaltem Wasser. — $KMnO_4$ oxydiert zu Essigsäure, CO_2 und β-Naphthalinsulfonsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ und nicht mit Blausäure.

Imid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung des β-Naphthylsulfon-acetons (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 402). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, Ligroin und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

Oxim $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 400). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 172°.

α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{13}H_{11}O_3BrS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-aceton durch vorsichtiges Bromieren in Eisessig (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 404). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 130—132°. Sehr leicht löslich in Essigester, Benzol, Eisessig, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Äther und Wasser.

α'.α'-Dibrom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{13}H_{10}O_3Br_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-aceton durch 4 At.-Gew. Brom in Eisessig (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 405). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 155—157°.

β.β-Bis-phenylthio-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-propan, β-Naphthylsulfon-acetondiphenylmercaptol $C_{25}H_{22}O_2S_3 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-aceton und Thiophenol durch Einleiten von HCl bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 401). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 100°. Sehr leicht löslich in den üblichen Mitteln, unlöslich in Wasser.

α-Phenylthio-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{19}H_{16}O_3S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton und Natriumphenylmercaptid

in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (T., B., *J. pr.* [2] 55, 413). — Gelblichweiße Blätter (aus Ligroin). F: 141°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit $KMnO_4$ α-Phenylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton.

α-Phenylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{19}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton und benzolsulfinsaurem Salz bei Wasserbadtemperatur (T., B., *J. pr.* [2] 55, 411). Durch Oxydation von α-Phenylthio-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton (T., B.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Reagiert nicht mit $NaHSO_3$, Blausäure, Thiophenol, mit Phenylhydrazin erst beim Erhitzen unter Druck, mit Hydroxylamin bei gewöhnlichem Druck.

α-p-Tolylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{20}H_{18}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton und p-toluolsulfinsaurem Salz auf dem Wasserbade (T., B., *J. pr.* [2] 55, 409). — Krystallmehl (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Eisessig, Essigester, Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

α-[Naphthyl-(2)-thio]-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{23}H_{18}O_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton mit Natrium-β-naphthylmercaptid beim Erwärmen der alkoh. Lösung (T., B., *J. pr.* [2] 55, 414). — Blättchen (aus Ligroin). F: 133°.

α.α'-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton $C_{23}H_{18}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α'-Brom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton und β-naphthalinsulfinsaurem Salz beim Erwärmen in alkoh. Lösung (T., B., *J. pr.* [2] 55, 407). Durch Oxydation von α-[Naphthyl-(2)-thio]-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton (T., B.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Wasser, löslich in Eisessig und Essigester. — Addiert nicht $NaHSO_3$ und Blausäure, kondensiert sich nicht mit Thiophenol, reagiert aber unter Druck mit Hydroxylamin.

α-p-Tolylsulfon-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-β-imino-propan, α-p-Tolylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton-imid $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der Lösung von α-p-Tolylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton in 50%igem Alkohol mit NH_3 und Erhitzen auf 100° im Druckrohr (T., B., *J. pr.* [2] 55, 411). — Krystallmehl (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

α-Phenylsulfon-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-β-oximino-propan, α-Phenylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton-oxim $C_{19}H_{17}O_5NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton, salzsaurem Hydroxylamin und Soda beim Erhitzen in wäßr.-alkoh. Lösung (T., B., *J. pr.* [2] 55, 412). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

α-p-Tolylsulfon-γ-[naphthyl-(2)-sulfon]-β-oximino-propan, α-p-Tolylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton-oxim $C_{20}H_{19}O_5NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-p-Tolylsulfon-α'-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in 50%igem Alkohol (T., B., *J. pr.* [2] 55, 409). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

α.γ-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-β-oximino-propan, α.α'-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton-oxim $C_{23}H_{19}O_5NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α.α'-Bis-[naphthyl-(2)-sulfon]-aceton durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in 50%igem Alkohol auf 140° (T., B., *J. pr.* [2] 55, 408). — Krystalle (aus Eisessig). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Dibrommethyl-β-naphthyl-sulfon $C_{11}H_8O_2Br_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Aus dem β-Naphthylsulfon-dibromessigsäure-bromamid (s. u.) und 30%iger Kalilauge (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 224). — Weiß. F: 108—112°.

Acetyl-β-naphthyl-sulfid, Äthanthiolsäure-β-naphthylester, Thioessigsäure-S-β-naphthylester $C_{12}H_{10}OS = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-β-naphthol mit Acetylchlorid (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* 22, 825). — F: 53,5°. Kp_{15}: 191°.

[β-Naphthylsulfon]-dibromessigsäure-bromamid $C_{12}H_8O_3NBr_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NHBr$. *B.* Beim Erwärmen des β-Naphthylsulfon-essigsäure-amids mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 223). — Krystallpulver. F: 172—174°. — Gibt mit 30%iger Kalilauge Dibrommethyl-β-naphthyl-sulfon (s. o.) und mit Brom und Natronlauge ein Tribrommethyl-β-naphthyl-sulfon (?).

[β-Naphthylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, β-Naphthylsulfon-cyanformaldoxim $C_{12}H_8O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **76**, 137). — Krystalle. F: 80°. — $NaC_{12}H_7O_3N_2S$. Gelbes Pulver.

Thiocyansäure-β-naphthylester, 2-Rhodan-naphthalin, β-Naphthylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Blei-β-naphthylmercaptid mit Chlorcyan (BILLETER, *B.* **8**, 463). — Fest. F: 35°. Zerfällt vollständig bei der Destillation. — Mit Natriumamalgam tritt bei 150—160° eine glatte Zerlegung in β.β-Dinaphthyldisulfid und Natriumcyanid ein. Wird durch KHS in Thio-β-naphthol und Kaliumrhodanid zerlegt. Konz. Salzsäure bewirkt Spaltung in CO_2, NH_3 und Thio-β-naphthol.

Carboxymethyl-β-naphthyl-sulfon, β-Naphthylsulfon-essigsäure $C_{12}H_{10}O_4S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit Chloressigsäureäthylester in alkoh. Lösung; man verseift ihn mit Natronlauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 145). — Mikrokrystallinisches Pulver. Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O und schmilzt wasserhaltig bei 90°. — $NaC_{12}H_9O_4S$. Nadeln (aus Alkohol).

β-Naphthylsulfon-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_4S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O. F: 82° (T., B., *J. pr.* [2] **66**, 144).

β-Naphthylsulfon-essigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureamid in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (T., HILLE, *J. pr.* [2] 71, 211). — Krystallpulver (aus wäßr. Alkohol). F: 194°.

β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril $C_{12}H_9O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-naphthalinsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen mit Chloressigsäurenitril und Alkohol im Druckrohr auf dem Wasserbade (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (T., H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (T., H.). — Gibt mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung β-Naphthylsulfon-oximinoessigsäure-nitril (T., PROCHNOW, *J. pr.* [2] **76**, 137). Gibt mit Benzaldehyd und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-β-phenyl-acrylsäurenitril (T., P.).

β-Naphthylsulfon-acetamidoxim, β-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril in Alkohol mit konz. wäßr. Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbade (T., VOLKMER, *J. pr.* [2] 71, 243). — Nadeln. F: 170—175° (Zers.).

O-Methylderivat $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim mit Methyljodid und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (T., LINDNER, *J. pr.* [2] 78, 11). — Sandiges gelbliches Pulver (aus Alkohol). F: 159° (Zers.).

O-Benzylderivat $C_{19}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-äthenylamidoxim mit Benzylchlorid und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (T., LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 12). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129°.

β-Naphthylsulfon-thioessigsäure-amid $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh.-ammoniakalische Lösung von β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (T., HILLE, *J. pr.* [2] 71, 233). — Gelbliche Krystalle. F: 170° (Zers.) (T., H.). — $NaC_{12}H_{10}O_2NS_2$ (T., LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 20).

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit α-Brombuttersäure-äthylester in wäßr.-alkoh. Lösung; man verseift ihn durch alkoh. Kali (T., UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 328). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, schwer in heißem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen.

x.x-Dibrom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S = C_{13}H_{11}O_2Br_2S\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 341). — F: 148° (Zers.).

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure. — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 327).

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure-chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-buttersäure mit PCl_5 (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 348). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77—78°.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von β-naphthalinsulfinsaurem Natrium mit α-Bromisobuttersäure-äthylester im geschlossenen Rohr auf 140—150°; man verseift durch alkoh.

Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und viel heißem Wasser. — $NaC_{14}H_{13}O_4S$. Krusten. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4S)_2$. Nadeln.

x.x-Dibrom-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S = C_{13}H_{11}O_2Br_2S \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure mit Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 343). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 195°.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure. — Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°; löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 333).

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure-chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure mit PCl_5 bei 85° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 76°.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-isobuttersäure-nitril $C_{14}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril in einer 2 At.-Gew. Natrium enthaltenden Äthylatlösung und 2 Mol.-Gew. Methyljodid (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 331). — Flitter. F: 115°.

β.β-Dinaphthyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Oxydation von Thio-β-naphthol an der Luft in Gegenwart von Alkalien (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 220). Aus Natrium-β-naphthylmercaptid in Alkohol bei Einwirkung von m-Benzoldisulfonsäuredichlorid (TROEGER, MEINE, *B.* **35**, 2167). Beim Kochen von β.β-Dinaphthyldisulfoxyd (s. u.) mit konz. Kalilauge (OTTO, RÖSSING, T., *J. pr.* [2] **47**, 98). Aus β.β-Dinaphthyldisulfoxyd in Eisessig mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbade (HINSBERG, *B.* **41**, 4296). Aus β-Naphthalinsulfinsäure-methylester durch Einw. von Hydrazinhydrat (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 189). Neben anderen Produkten aus β-Naphthalinsulfonsäure und KSH unter Druck (SCHWALBE, *B.* **39**, 3104). Aus β-Naphthalinsulfochlorid mit Zink und verd. Schwefelsäure (MAIKOPAR, *Z.* **1869**, 711; vgl. BILLETER, *B.* **8**, 463) oder mit Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* **21**, 1100). Aus β-Naphthalinsulfonsäure-hydrazid durch Einw. von Jod oder beim Erhitzen für sich (CU., LO.). Aus β-Naphthylrhodanid mit Natriumamalgam bei 150—160° (B.). — Nadeln. F: 139° (CL.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (LEU.). — Wird von Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung zu β.β-Dinaphthyldisulfoxyd oxydiert (H.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Säure (LEU.), sowie beim Erhitzen mit KSH und Alkohol (SCH.) Thio-β-naphthol. Gibt mit konz. Schwefelsäure Naphthianthren $C_{20}H_{12}S_2$ (Syst. No. 2682) (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1175).

β.β-Dinaphthyldisulfoxyd $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot C_{10}H_7$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. *B.* Entsteht neben β-Naphthalinsulfonsäure beim Kochen von β-Naphthalinsulfinsäure mit Wasser (OTTO, RÖSSING, TROEGER, *J. pr.* [2] **47**, 97). Aus β.β-Dinaphthyldisulfid in Eisessig mit 30%igem H_2O_2 (HINSBERG, *B.* **41**, 4297). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 106—108° (O., R., T.). Leicht löslich in heißem Alkohol (O., R., T.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge β.β-Dinaphthyldisulfid und β-Naphthalinsulfinsäure (O., R., T.). Gibt in Eisessig mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade β.β-Dinaphthyldisulfid (H.).

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-β-naphthyl-disulfoxyd („β-Naphthylthiosulfonacetessigester") $C_{16}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von α-Chlor-acetessigsäure-äthylester mit β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium in alkoh. Lösung (TROEGER, EWANS, *Ar.* **238**, 315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolins $C_6H_5 \cdot N\Big\langle{CO \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \atop N{=}C \cdot CH_3}$, in äther. Lösung das Phenylhydrazon-phenylhydrazid des [α-Carboxy-acetonyl]-β-naphthyl-disulfoxyds $C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot CH[C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 384).

β.β-Dinaphthyltrisulfid $C_{20}H_{14}S_3 = C_{10}H_7 \cdot S_3 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-β-naphthol und Schwefeldichlorid SCl_2 (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 137). — Weißes amorphes Pulver (aus Eisessig). F: 108—109°. Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

β.β-Dinaphthyltetrasulfid $C_{20}H_{14}S_4 = C_{10}H_7 \cdot S_4 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-β-naphthol und S_2Cl_2 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 136). — Schwach gelbes Pulver (aus Eisessig). F: 100—101°. In den üblichen Mitteln löslich.

Bis-[4-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. CLEVE, *B.* **21**, 1099. — *B.* Aus dem Chlorid der 4-Nitro-naphthalin-sulfon-

säure-(2) mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (C., *B.* **20**, 1536). — Citronengelbe Nadeln. F: 124°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[5-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. CLEVE, *B.* **21**, 1099. — *B.* Aus dem Chlorid der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (C., *B.* **20**, 1535). — Gelbe Nadeln. F: 180°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[8-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. CLEVE, *B.* **21**, 1099. — *B.* Aus dem Chlorid der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (C., *B.* **20**, 1536). — F: 173°.

Bis-[5-chlor-8-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{10}O_4N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (C., *Öf. Sv.* **1893**, 93). — Gelbe Nadeln. F: 141°.

Bis-[7-chlor-8-nitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{10}O_4N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (CLEVE, *B.* **25**, 2486). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217°.

Bis-[4.5-dinitro-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. Zur Konstitution vgl. CLEVE, *B.* **21**, 1099. — *B.* Aus dem Chlorid der 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1888**, 621). — Gelbe Nadeln. F: 272—276° (Zers.); schwer löslich in Äther und Eisessig, sehr wenig in Alkohol (H.).

β.β-Dinaphthylselenid $C_{20}H_{14}Se = C_{10}H_7 \cdot Se \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Dinaphthylsulfon mit 1 At.-Gew. Selen unter 15 mm Druck (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1767). — F: 138,5°. Kp_{12}: 298°.

β.β-Dinaphthylselenid-dichlorid $C_{20}H_{14}Cl_2Se = (C_{10}H_7)_2SeCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von β.β-Dinaphthylselenid (LYONS, BUSH, *Am. Soc.* **30**, 834). — Fast farblose Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 146°.

3. ***Naphthol-Derivate, von denen es ungewiß ist, von welchem der beiden Naphthole sie abzuleiten sind.***

Chlornaphthol $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$. *B.* Beim Destillieren von „Dichlornaphthydrenglykol" $C_{10}H_6Cl_2(OH)_2$ (erhältlich aus Naphthalintetrachlorid durch Kochen mit Wasser) (Syst. No. 560a) mit Salzsäure (GRIMAUX, *Bl.* [2] **18**, 208). — Nadeln. F: 109°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Färbungen.

2.5.8-Trinitro-1-methoxy-naphthalin oder 1.5.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.5.8-Tetranitro-naphthalin und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (WILL, *B.* **28**, 372). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 191°. — Liefert mit verd. Salpetersäure 3.6-Dinitro-phthalsäure.

3-Chlor-x.x.x-trinitro-1-oxy-naphthalin oder 4-Chlor-x.x.x-trinitro-2-oxy-naphthalin $C_{10}H_4O_7N_3Cl = (O_2N)_3C_{10}H_3Cl \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dichlor-x.x.x-trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 564) mit Natronlauge und etwas Alkohol (CLEVE, *B.* **23**, 957). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in blaßgelben Nadeln, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ba(C_{10}H_3O_7N_3Cl)_2 + 2H_2O$. Ziegelrote Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-methyl-naphthalin, 1-Methyl-naphthol-(2)*** $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_6H_4\langle{}^{C(:CH_2)\cdot CO}_{CH=\!=CH}$ (Syst. No. 649) oder von 1-Oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 750) oder von 1-Methyl-1.2-naphthochinitrol (S. 665) mit Zink und Salzsäure in Äther (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 445, 447). Bei 2-stdg. Kochen von 1 g 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in 20 ccm Eisessig mit überschüssigem Zinkpulver (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** II, 657). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Formaldehyd und Natriumsulfit in wäßr. Lösung (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97) und Trockendestillation des Reaktionsprodukts (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **16** II, 257; *G.* **37** II, 412). Neben β-Naphthol durch Kochen von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan mit Zinkstaub in alkalischer Lösung; zur Trennung

von β-Naphthol behandelt man die alkal. Lösung mit Formaldehyd, wodurch β-Naphthol wieder in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan übergeführt wird, fällt das Gemisch von 1-Methyl-naphthol-(2) und Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan mit Salzsäure und zieht 1-Methyl-naphthol-(2) durch Auskochen mit Wasser aus (Höchster Farbw., D. R. P. 161450; *C.* **1905** II, 183; Fr., Hü., *B.* **39**, 441). — Nadeln (aus Wasser oder aus Benzol + Ligroin). F: 112° (Höchster Farbw.), 110° (Be., M.; Fr., Hü.). Sublimierbar (Be., M.). Unzersetzt destillierbar, flüchtig mit Wasserdampf (Fr., Hü.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform, weniger in Benzin, siedendem Wasser (Fr., Hü.). In konz. Schwefelsäure rotgelb, in Alkalien mit bläulicher Fluorescenz löslich (Be., M.). — Liefert bei der Einw. von Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung 1-Oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid (1.2) (Ba., Si.). Wird von Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (Fr., Hü.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die stark gekühlte äther. Lösung bildet sich 1-Methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.), während beim Zufügen von Nitrit zur Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur 2-Oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2) entsteht (Fr., Hü.). Beim langsamen Leiten von Chlor in die durch Eis gekühlte Lösung in starker Essigsäure entsteht 1-Chlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), bei erschöpfender Chlorierung 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Fr., Hempelmann, *B.* **41**, 2618). 2-Oxy-1-methyl-naphthalin wird durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 270° in 1-Methyl-naphthylamin-(2) übergeführt (Fr., Hü.). Kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen (Fr., Hü.).

Pikrat. *B.* Aus heißen Benzollösungen der Komponenten (Betti, Mundici, *G.* **36** II, 658; Bargellini, Silvestri, *R. A. L.* [5] **16** II, 257; *G.* **37** II, 412). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 161—162° (Ba., Si.), 162—163° (Be., M.).

1-Methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)(NO_2)\cdot CO}_{CH=\!=\!=\!=CH}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine eisgekühlte äther. Lösung des 2-Oxy-1-methyl-naphthalins (Fries, Hübner, *B.* **39**, 445). — Nadeln (aus warmem Benzin). Schmilzt bei 60° und zerfällt, rasch erhitzt, bei 140° unter Stickoxydentwicklung. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Benzin; unlöslich in Alkalien. — Wird von Zink und Salzsäure in Äther zu 2-Oxy-1-methyl-naphthalin reduziert. Geht beim Erwärmen mit Eisessig und Äther in 1-Oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) über.

2-Methoxy-1-methyl-naphthalin, Methyl-[1-methyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_{12}O = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Alkalisalz des 2-Oxy-1-methyl-naphthalins und Methyljodid in Alkohol (Fries, Hübner, *B.* **39**, 442). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 39°.

2-Äthoxy-1-methyl-naphthalin, 1-Äthyl-[1-methyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{13}H_{14}O = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von 2-Oxy-1-methyl-naphthalin (Höchster Farbw., D. R. P. 161450; *C.* **1905** II, 183; Fries, Hübner, *B.* **39**, 442). — Buntschillernde Blättchen (aus Alkohol). F: 52° (Höchster Farbw.), 50° (Fr., Hü.).

2-Acetoxy-1-methyl-naphthalin, [1-Methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-1-methyl-naphthalin mit Acetylchlorid (Betti, Mundici, *G.* **36** II, 658) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Fries, Hübner, *B.* **39**, 442). — Prismen (aus Benzin). F: 66° (B., M.; F., H.).

3-Chlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 3-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9OCl = CH_3\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 648) mit Zinnchlorür in Eisessiglösung oder von 3-Chlor-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 750) mit Zink und Salzsäure in Äther (Fries, Hempelmann, *B.* **41**, 2620). — Weiße Schuppen oder Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 60°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol, löslich in Benzin, Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen unter Eiskühlung 3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.). Beim Behandeln in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chlor bildet sich 1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) zurück. Bei der Chlorierung bis zur Sättigung entsteht 1.3.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NCl = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)(NO_2)\cdot CO}_{CH=\!=\!=\!=CCl}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Aus 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin und nitrosen Gasen bei Eiskühlung (F., H., *B.* **41**, 2624). — Prismen (aus Benzin + etwas Chloroform). F: 85—86°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Benzin, Petroläther. — Ist beständig gegen Sodalösung, wird von wäßr. Alkalien unter Braunfärbung zersetzt. Läßt sich längere Zeit mit Alkohol ohne erhebliche Zersetzung kochen. Gibt beim längeren Erhitzen in Benzinlösung unter Entwicklung von Stickoxyden 3-Chlor-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2).

3-Chlor-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [3-Chlor-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flache Tafeln (aus Alkohol). F: 86° (F., H., *B.* 41, 2621).

3.4-Dichlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 3.4-Dichlor-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_4Cl_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. einer 33%igen Zinnchlorürlösung bei 50° auf die [durch Kochen von 1.3.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Eisessig mit Natriumacetat erhaltene] Lösung von 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (F., H., *B.* 41, 2623). Durch Reduktion von 1.3.3.4.4-Pentachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Zinnchlorür (F., H.). — Nadeln (aus Benzin). F: 132°. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer löslich in kaltem Benzin und Petroläther. — Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen unter Eiskühlung 3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.). Liefert in Eisessiglösung beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2).

3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NCl_2$ = $C_6H_4\langle{C(CH_3)(NO_2) \cdot CO \atop CCl=\!=\!=CCl}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Aus 3.4-Dichlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin und nitrosen Gasen bei Eiskühlung (F., H., *B.* 41, 2625). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Benzin). F: 103—104° (Zers.). Löslichkeitsverhältnisse und chemisches Verhalten wie bei dem entsprechenden Monochlorchinitrol. — Gibt beim Erwärmen in Eisessiglösung im Wasserbad 3.4-Dichlor-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2).

3.4-Dichlor-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [3.4-Dichlor-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_4Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 96° (FRIES, HEMPELMANN, *B.* 41, 2623).

6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9OBr = CH_3 \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Durch Zutröpfeln von Brom zu einer gekühlten Eisessiglösung des 2-Oxy-1-methyl-naphthalins (FRIES, HÜBNER, *B.* 39, 442). Durch Reduktion von 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.) oder von 6-Brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 750) oder von 6-Brom-2-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 649) mit Zink und Salzsäure in Äther (F., H.). — Nadeln (aus Benzol). F: 129°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Benzin. — Beim Kochen mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,3) entsteht 6-Brom-3-nitro-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2). Bei energischerer Oxydation mit Salpetersäure erhält man 4-Brom-phthalsäure. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die äther. Lösung unter Kühlung entsteht 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.); die Einw. von salpetriger Säure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ergibt 6-Brom-2-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2).

6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NBr = C_6H_3Br\langle{C(CH_3)(NO_2) \cdot CO \atop CH=\!=\!=CH}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin in äther.-essigsaurer Lösung (FRIES, HÜBNER, *B.* 39, 447). — Sternförmig gruppierte Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 99° (beginnende Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Alkalien. — Bei der Reduktion bildet sich 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin zurück. Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1.3) entsteht 3-Nitro-6-brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2). Wird von siedendem Methylalkohol und Äthylalkohol rasch zersetzt. Geht durch Erwärmen mit Eisessig + Äther langsam in 6-Brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) über.

6-Brom-2-methoxy-1-methyl-naphthalin, Methyl-[6-brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylieren von 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin mit Dimethylsulfat in Alkali (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] 16 II, 258; *C.* 37 II, 413). — Nädelchen (aus siedendem Essigester). F: 65—66°.

6-Brom-2-äthoxy-1-methyl-naphthalin, Äthyl-[6-brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{13}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalins und Äthyljodid in Alkohol (FRIES, HÜBNER, *B.* 39, 443). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 66°.

6-Brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [6-Brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, HÜBNER, *B.* 39, 443). — Nadeln (aus Benzin). F: 88°.

1¹-Chlor-6-brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [6-Brom-1-chlormethyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{10}O_2ClBr = CH_2Cl \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxo-

1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2) und Acetylchlorid durch 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 451). — Nadeln (aus Benzin). F: 158°.

3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 3.6-Dibrom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-1-methyl-naphthalin und Brom in Eisessig unter Kühlung (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 443). Durch Reduktion von 3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.) oder von 3.6-Dibrom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (F., H.). — Nadeln (aus wenig Benzol). F: 180°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform; löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Benzin, Wasser. Wird aus der alkal. Lösung durch viel Wasser gefällt. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht 4-Brom-phthalsäure. Die Einw. von Natriumnitrit auf die Äther-Eisessig-Lösung ergibt 3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol.

3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NBr_2 =$

$$C_6H_3Br\begin{cases}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CH\!=\!=\!=\!=\!=\!CBr\end{cases}$$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$]. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin und $NaNO_2$ in Äther + Eisessig (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 452). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit Eisessig langsam in 3.6-Dibrom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) über. Liefert bei der Reduktion 3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin zurück.

3.6-Dibrom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [3.6-Dibrom-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 444). — Nadeln (aus Benzin). F: 154°.

6-Brom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 6-Brom-3-nitro-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8O_3NBr = CH_3 \cdot C_{10}H_4Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer siedenden Eisessiglösung des 6-Brom-3-nitro-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrids-(1.2) mit wäßr. schwefliger Säure (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 449). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 163°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Eisessig, Alkohol, Benzin, fast unlöslich in Wasser. Konz. Natronlauge löst unter Bildung einer blauschwarzen Flüssigkeit, aus welcher das Natriumsalz in langen schwarzvioletten Nadeln krystallisiert; auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit gelbrot und scheidet freies 6-Brom-3-nitro-2-oxy-1-methyl-naphthalin ab.

2. ***1¹-Oxy-1-methyl-naphthalin, α-Naphthyl-carbinol, α-Menaphthylalkohol*** $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 13,7 Tln. salzsaurem 1¹-Amino-1-methyl-naphthalin mit 6 g $NaNO_2$ und Wasser (BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 258). Bei der elektrolytischen Reduktion der α-Naphthoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure in geringer Menge (METTLER, *B.* **39**, 2940). — Nadeln (aus Wasser). F: 59,5—60°; Kp_{715}: 301° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B., L.).

3. ***1-Oxy-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von α-Methyl-γ-phenyl-paraconsäure $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH_3}$ (mit Brücke —O—CO— zwischen dem ersten CH und dem CO der zweiten CH-Gruppe) (Syst. No. 2619) (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 263). — Zollange feine Nadeln (aus Wasser). F: 89°. — Eisenchlorid bewirkt eine weiße Fällung und Chlorkalklösung einen grünen Niederschlag. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht β-Methyl-naphthalin.

Phosphorsäure-diäthyl-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)]-ester, Diäthyl-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)]-phosphat $C_{15}H_{16}O_4Cl_3P = CCl_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)]-ester-dichlorid mit 5 Mol.-Gew. absol. Alkohol (WOLFFENSTEIN, *B.* **21**, 1189). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol, H_3PO_4 und 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1088).

Phosphorsäure-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)]-ester-dichlorid, [2-Trichlormethyl-naphthyl-(1)]-phosphorsäuredichlorid $C_{11}H_6O_2Cl_5P = CCl_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 2 Mol.-Gew. PCl_5 und etwas $POCl_3$ (WOLFFENSTEIN, *B.* **20**, 1966; **21**, 1186). — Prismen (aus Ligroin). F: 115°. — Geht durch Wasser oder durch Kochen mit Eisessig sukzessive in Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-naphthyl-(1)]-ester und 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) über. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180° 1.2¹.2¹.2¹-Tetrachlor-2-methyl-naphthalin.

4. ***4-Oxy-2-methyl-naphthalin, 3-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von β-Methyl-

γ-phenyl-paraconsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2$ (mit Brücke $-O-CO-$) (Syst. No. 2619) (Fittig, Liebmann, *A.* **255**, 272), oder von Phenylbutyrolactonessigsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2$ (mit Brücke $-O-CO-$) (Syst. No. 2619) (Fittig, Salomon, *A.* **314**, 73). — Nadeln (aus Wasser). F: 92° (F., L.). Eisenchlorid erzeugt einen weißen Niederschlag und Chlorkalklösung einen grünen (F., L.). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht β-Methyl-naphthalin (F., L.).

5. ***2[1]-Oxy-2-methyl-naphthalin, β-Naphthyl-carbinol, β-Menaphthylalkohol*** $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem β-Menaphthylamin mit Natriumnitrit und Wasser (Bamberger, Bökmann, *B.* **20**, 1118). Bei der elektrolytischen Reduktion der β-Naphthoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (Mettler, *B.* **39**, 2940). — Blättchen. F: 80—80,5° (Ba., Bö.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Ba., Bö.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Ba., Bö.).

3. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. ***1-[4-Oxy-benzyl]-cyclopentadien-(2.4)*** $C_{12}H_{12}O$ =
$\begin{matrix}HC:CH\\ HC:CH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2-\langle__\rangle-OH$.

Methyläther $C_{13}H_{14}O = C_5H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion des [4-Methoxy-phenyl]-fulvens (S. 675) in Äther mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser (Thiele, Balhorn, *A.* **348**, 11). — Farblose Krystalle (aus wenig Alkohol). F: 53°. Kp_0: 153—154°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Alkohol, Methylalkohol, Petroläther, löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Färbt sich an der Luft gelb und verharzt. Nimmt leicht Brom auf.

2. ***1[1]-Oxy-1-äthyl-naphthalin, α-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-äthan, Methyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.

1[2]-Chlor-1[1]-äthoxy-1-äthyl-naphthalin, β-Chlor-α-äthoxy-α-[naphthyl-(1)]-äthan $C_{14}H_{15}OCl = C_{10}H_7\cdot CH(CH_2Cl)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf α.β-Dichlor-diäthyläther in Äther (Houben, Führer, *B.* **40**, 4999). — Gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_9: 178—179°. — Geht beim Kochen mit alkoh. Natronlauge in Methyl-α-naphthyl-keton über.

3. ***1[2]-Oxy-1-äthyl-naphthalin, β-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-äthan, β-[Naphthyl-(1)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (Grignard, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 30; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 62°. Kp_{17}: 186° (korr.). Fast unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystallisiert noch nicht bei —15°; Kp_{12}: 183° (Grignard, *A. ch.* [8] **10**, 30; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751).

4. ***x-Oxy-2-äthyl-naphthalin, Äthylnaphthol*** $C_{12}H_{12}O = C_2H_5\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Äthyl-naphthalin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1526) mit Kali (Marchetti, *G.* **11**, 442). — Silberglänzende Blättchen. F: 98°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

5. ***2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin, 1.4-Dimethyl-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von d-santoniger oder racem. santoniger Säure (Syst. No. 1086) mit 3 Tln. Bariumhydroxyd oberhalb 360° (Cannizzaro, Carnelutti, *B.* **12**, 1575; **13**, 1516; *G.* **12**, 406). Neben Propionsäure beim Erhitzen der d- oder l- oder racem. santonigen Säure oder desmotroposantoniger Säure (Syst. No. 1086) mit Kali unter Luftabschluß auf 300—360° (Andreocci, *G.* **25** I, 545). Neben 1.4-Dimethyl-naphthalin, beim Destillieren der d-santonigen Säure über Zinkstaub (Can., Car., *G.* **12**, 413). Aus Desmotroposantonin, Isodesmotroposantonin, Lävodesmotroposantonin und racem. Desmotroposantonin (Syst. No. 2511) durch Schmelzen mit Kali bei 360° (Bertolo, *R. A. L.* [5] **11** I, 490; *G.* **32** II, 374). Aus dem durch Reduktion von Artemisin entstehenden Lacton $C_{15}H_{18}O_3$ (s. bei Artemisin, Syst. No. 4865) beim Schmelzen mit Kali (Bertolo, *R. A. L.* [5] **11** I, 490; *G.* **34** II, 322). — *Darst.* Durch 3/4-stdg. Erhitzen von desmotroposantoniger Säure mit dem doppelten Gewicht Kaliumhydroxyd auf 360°; man löst die gebildeten Kaliumsalze des 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalins und der Propionsäure in Wasser, fällt das 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin mit CO_2 und krystallisiert aus verd. Alkohol um (Andreocci, *G.* **23** II, 481; Wedekind,

B. **31**, 1677). — Nadeln. F: 135—136° (CAN., CAR.). Sublimiert schon bei 100° (CAN., CAR.). Kp: 315—316° (im CO_2-Strom) (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 13). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (CAN., CAR.). Wird aus der Lösung in wäßr. Alkalien durch CO_2 gefällt (CAN., CAR.). — Mit CrO_3 und Eisessig entsteht 1-Oxy-2-oxo-1.4-dimethyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (CAN., CAR., *G.* **12**, 409; CAN., AN., *G.* **26** I, 22; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 209; *G.* **37** II, 404). Mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Phthalsäure (CAN., AN., *G.* **26** I, 17). Bei der Einw. von $NaNO_2$ in äther.-wäßr. essigsaurer Lösung entsteht 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinitrol (s. u.) (BA., *R. A. L.* [5] **16** II, 210; *G.* **37** II, 406). 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin reagiert nicht mit Diazoniumsalzen und nicht mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin (WEDEKIND, *B.* **31**, 1677). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub 1.4-Dimethyl-naphthalin und etwas Naphthalin (CAN., CAR., *G.* **12**, 410). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid, Natriumacetat und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 270° 2-Acetamino-1.4-dimethyl-naphthalin (CAN., AN., *G.* **26** I, 14).

Natriumsalz. Grauweiße krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (WEDEKIND, *B.* **31**, 1679).

1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinitrol $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)(NO_2)\cdot CO}_{C(CH_3)=\!=\!=CH}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Zu einer Lösung von 3 g 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin in 85 ccm Äther + 85 ccm Wasser + 8 ccm Essigsäure fügt man allmählich eine Lösung von 9,5 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 210; *G.* **37** II, 406). — Gelbliche Krystalle. F: 99—100° (Gasentwicklung). — Liefert beim Erhitzen mit einer Mischung von Essigsäure und Äther auf 60—70° 1-Oxy-2-oxo-1.4-dimethyl-naphthalin-dihydrid-(1.2).

2-Methoxy-1.4-dimethyl-naphthalin, Methyl-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin mit Natrium, Methylalkohol und Methyljodid am Rückflußkühler, unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 100 mm (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 407). — Prismen. F: 68°.

2-Äthoxy-1.4-dimethyl-naphthalin, Äthyl-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{14}H_{16}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin mit Äthylalkohol, Natrium und Äthyljodid (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 407). — Viscoses Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

2-[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-1.4-dimethyl-naphthalin, Pikryl-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{18}H_{13}O_7N_3 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes von 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin mit Pikrylchlorid in Toluollösung (WEDEKIND, *B.* **31**, 1679). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°.

2-Acetoxy-1.4-dimethyl-naphthalin, [1.4-Dimethyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 407). — Blättchen. F: 77—78°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{14}O$.

1. ***1¹-Oxy-1-isopropyl-naphthalin, Dimethyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. einer äther. Lösung von Methyl-α-naphthyl-keton auf eine äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid (GRIGNARD, *Bl.* [3], 25, 497; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 472). — Nadeln (aus Ligroin oder Äther + Ligroin). F: 80°. Kp_9: 159—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1-Isopropenyl-naphthalin.

2. ***1¹-Oxy-1.2.6-trimethyl-naphthalin, [2.6-Dimethyl-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch mehrtägiges Schütteln des mit Äther + absol. Alkohol übergossenen Acetats des x.x.x-Tribrom-1¹-oxy-1.2.6-trimethyl-naphthalins (s. u.) mit Natriumamalgam (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2446). — Nadeln (aus Äther + Ligroin), die (nach dem Trocknen bei 110—115°) bei 76—79° schmelzen. Ziemlich leicht löslich, außer in kaltem Benzol und Ligroin. — Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und dann mit Kaliumpermanganat in alkoh. Lösung führt zu 2.6-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1). — Pikrat. Orangegelbe Nadeln. F: 83° (unscharf). Schwer löslich in Benzol.

x.x.x-Tribrom-1¹-oxy-1.2.6-trimethyl-naphthalin, [x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{13}H_{11}OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen seines Acetats (S. 670) mit methylalkoholischer Kalilauge in Chinolin (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2441). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). F: 230—231°. — Wird von Salpetersäure nicht verändert, von CrO_3 in Xylol-Eisessig-Lösung dagegen leicht zum entsprechenden Aldehyd $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CHO$ oxydiert.

Äthyläther $C_{15}H_{15}OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von 1^1.x.x.x-Tetrabrom-1.2.6-trimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 571) in Chinolin mit alkoh. Natriumäthylat (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2440). — Spieße (aus Essigester). F: 141—142°.

Acetat $C_{15}H_{13}O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 1^1.x.x.x-Tetrabrom-1.2.6-trimethyl-naphthalin mit Eisessig und Silberacetat in Nitrobenzol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2440). — Verfilzte Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). F: 181—183°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Chinolin, schwerer in $CHCl_3$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sehr wenig in Äther und Alkohol.

5. 2-Oxy-x-isobutyl- oder tert.-butyl-naphthalin, x-Isobutyl- oder tert.-Butyl-naphthol-(2) $C_{14}H_{16}O = C_4H_9 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Methyläther $C_{15}H_{18}O = C_4H_9 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutylbromid, Methyl-β-naphthyl-äther in CS_2-Lösung und $AlCl_3$ bei 55—65° (CAHEN, *Bl.* [3] **19**, 1007). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. Kp_{14}: 188°.

6. 1-Methyl-3-phenylacetylenyl-cyclohexanol-(3), [1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-phenyl-acetylen $C_{15}H_{18}O = H_2C\langle{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}\rangle C\langle{OH \atop C:C \cdot C_6H_5}$.

B. Zu einem Gemisch von 10 g Phenylacetylen und 11 g 1-Methyl-cyclohexanon-(3) fügt man allmählich 2 g gepulvertes, vorher geschmolzenes Kaliumhydroxyd, läßt 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt Äther hinzu, leitet CO_2 durch das Gemisch und filtriert vom Kaliumcarbonat (BERTRAND, Ж. **37**, 655; *C.* **1905** II, 1020). Durch Einw. von Phenylacetylenmagnesiumbromid auf 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Äther (JOZITSCH, Ж. **34**, 101; *Bl.* [3] **28**, 923). — Nadeln (aus Äther). F: 99° (B.), 98—99° (J.). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin (B.). — Gibt beim Erhitzen auf dem Wasserbad im geschlossenen Rohr mit saurem Kaliumsulfat unter Wasserabspaltung 1-Methyl-3-[phenylacetylenyl]-cyclohexen-(2 oder 3) (Bd. V, S. 614).

7. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-2-phenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2), Phenylcarveol*** $C_{16}H_{20}O = CH_3 \cdot C\langle{C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \atop CH \text{———} CH_2}\rangle CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvon $CH_3 \cdot C\langle{CO \cdot CH_2 \atop CH \cdot CH_2}\rangle CH \cdot C(CH_3):CH_2$ und $C_6H_5 \cdot MgBr$ in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und NH_4Cl (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2313). — Viscoses Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 159—160° (korr.). $D_4^{15,1}$: 1,0156. $n_D^{15,1}$: 1,5562. $[\alpha]_D^{15,1}$: +81,42°. — Gibt beim Erhitzen auf 120° mit wasserfreier Oxalsäure im wesentlichen durch Umlagerung aus primär gebildetem 2-Phenylmenthatrien entstandenes 2-Phenyl-cymol (Bd. V, S. 619).

2. ***Hydrocarpol*** $C_{16}H_{20}O = C_{16}H_{19} \cdot OH$. *B.* Entsteht, neben Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ (S. 708) und anderen Produkten, bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (Syst. No. 1087); das Destillationsprodukt wird mit Wasserdämpfen überdestilliert und der nicht flüchtige Rückstand für sich im Vakuum destilliert, wobei zunächst Hydrocarpol übergeht (OUDEMANS, *A.* **170**, 261). — Aromatisch riechende, gelbe Masse von der Konsistenz des Terpentins. Siedet im Vakuum bei 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2, Kalilauge. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 360—400° unter Bildung von Carpen C_9H_{14} (Bd. V, S. 123), p-Kresol und Methanthrol. Gibt mit P_2O_5 Carpen.

8. 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenylacetylenyl-cyclohexanol-(3), [1-Oxy-3-methyl-6-isopropyl-cyclohexyl]-phenyl-acetylen $C_{18}H_{24}O$ = $H_2C\langle{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH \cdot CH(CH_3)_2}\rangle C(OH) \cdot C:C \cdot C_6H_5$.

B. Zu einem mit Eiswasser gekühlten Gemisch von 10 g Menthon und 6,6 g Phenylacetylen (molekularen Mengen) gibt man in kleinen Portionen 3,6 g geschmolzenes und fein gepulvertes Kaliumhydroxyd, läßt 12 Stdn. bei 0° und 5—6 Tage bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit Äther, leitet CO_2 ein, filtriert die äther. Lösung vom Kaliumcarbonat ab, verdampft den Äther und destilliert im Vakuum (ROMANOW, Ж. **37**, 657; *C.* **1905** II, 1021). — Flüssig. Kp_{14}: 196—198°. D_0^0: 1,0045; D_0^{20}: 0,9906. — Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge tritt Zerfall in Menthon und Phenylacetylen ein.

9. Ergosterin $C_{27}H_{42}O$ (?) s. Syst. No. 4729b.

10. Stigmasterin $C_{30}H_{48}O$ (?) s. Syst. No. 4729h.

11. Lupeol $C_{31}H_{50}O = C_{31}H_{49}\cdot OH$. Zur Zusammensetzung vgl. COHEN, *R.* **28**, 388. — *V.* In den Samenschalen von Lupinus luteus (LIKIERNIK, *H.* **15**, 415; *B.* **24**, 183) und Lupinus albus (SCHULZE, *H.* **41**, 474). In der Rinde von Roncheria Griffithiana, Planch. (SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4105; DEKKER, *C.* **1909** I, 559). Über das Vorkommen eines die Reaktionen des Lupeols zeigenden Körpers in der hellroten Wurzelrinde von Phyllanthus distichus vgl.: D., *C.* **1908** II, 1446. Lupeol findet sich als Zimtsäureester im Harze der Guttapercha von Palaquium calophyllum und in anderen Guttapercha-Sorten (VAN ROMBURGH, *B.* **37**, **3441**; vgl. SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4109 Anm.); in der Guttapercha von Palaquium Treubi (JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **144**, 1435). Als Essigsäureester in beträchtlicher Menge im Bresk, neben den Acetaten des α- und β-Amyrins (S. 593, 594) (COHEN, *Ar.* **245**, 238). Ein wahrscheinlich mit dem Lupeolacetat identischer Lupeolester findet sich in der Balata neben anderen Produkten (C., *A. r.* **248**, 513).

Darst. Man extrahiert die Samenschalen von Lupinus luteus mit Äther, dampft den Äther ab, kocht den Rückstand 3 Stdn. lang am Rückflußkühler mit alkoh. Kali, dampft die Lösung ein, verdünnt den Rückstand mit Wasser, schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus und destilliert den Äther ab; zur Reinigung stellt man das Benzoat dar und zerlegt es durch Kochen mit alkoh. Kali (LI., *H.* 15, 416; *B.* 24, 184). — Man behandelt Bresk mit siedendem Alkohol und das sich beim Erkalten des Auszuges in weißen Flocken abscheidende Produkt mit siedender alkoh. Kalilauge, gießt die Flüssigkeit in Wasser, löst den Niederschlag nach dem Trocknen in etwas Benzol, behandelt die Lösung mit Benzoylchlorid und Pyridin, kocht das resultierende Gemisch von Benzoylderivaten mehrfach mit reichlichen Mengen Aceton aus, krystallisiert das zurückbleibende Lupeolbenzoat wiederholt aus Aceton um und verseift es (C., *R.* **28**, 369).

Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 211—212° (SCH.), 213° (korr.) (SA., T.), 215° (korr.) (C., *R.* **28**, 370). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Eisessig, Ligroin, Aceton (LI.; SA., T.). Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien (SA., T.). $[\alpha]_D$: +27,06° (in Chloroform; 1,994 g in 20 ccm Lösung) (LI.), + 27,4° (in Chloroform; 1,299 g in 20 ccm Lösung) (SA., T.), + 27,24° (in 2%iger Chloroformlösung) (J., LE.), +27,2° (1,208 g in 25 ccm Chloroform) (C., *R.* **28**, 370), +25,95° (in Chloroform; 0,6992 g in 25 ccm Lösung); $[\alpha]_D$: +45,66° (in Äthylenbromid; 0,7026 g in 25 ccm Lösung) (VAN ROMBURGH; vgl. C., *Ar.* **246**, 521). — Lupeol spaltet beim Erhitzen selbst auf 190° kein Wasser ab, sondern geht unter dem Einfluß der Hitze in eine enantriotrope Modifikation über (VAN RO., *C. r.* **145**, 927). Wird in Benzollösung durch Schütteln mit KILIANIS Oxydationsgemisch (einem Gemisch von 270 g Wasser, 80 g konz. Schwefelsäure und 60 g krystallisiertem Natriumdichromat) in Lupeon $C_{31}H_{48}O$ (Syst. No. 649) übergeführt (C., *R.* **28**, 375). Bildet mit Brom ein Monobromsubstitutionsprodukt $C_{31}H_{49}OBr$ (S. 672) (J., LE.; C., *R.* **28**, 372; vgl. LI.; SA., T.). Bildet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetat (s. u.) (LI., v. R., *C. r.* **145**, 927; C., *R.* **28**, 371; vgl. SA., T.; J., LE.). Mit Phenylisocyanat entsteht eine in Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 226° (SA., T., *B.* **37**, 4108). Beim Versetzen einer Lösung von etwa 0,01 g Lupeol in 5 ccm Chloroform mit 10 Tropfen Essigsäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht allmählich eine intensiv violettrote Färbung (LI.).

Acetat $C_{33}H_{52}O_2 = C_{31}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* s. bei Lupeol. — *B.* Beim Kochen von Lupeol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIKIERNIK, *H.* **15**, 423; VAN ROMBURGH, *C. r.* **145**, 927; COHEN, *R.* **28**, 371; SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4108). — Nadeln (aus Aceton). F: 212—213° (v. R., *B.* **37**, 3442; *C. r.* **145**, 927), 218° (korr.) (C., *R.* **28**, 371). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und in Äther (LI.). — Liefert bei der Oxydation in Eisessiglösung durch die gleiche Gewichtsmenge CrO_3 ein Oxydationsprodukt $C_{33}H_{52}O_4$ (s. u.) (C., *R.* **28**, 383). Reagiert mit einer siedenden Acetonlösung von $KMnO_4$ nicht (C., *R.* **28**, 387).

Verbindung $C_{31}H_{50}O_3$. *B.* Durch Verseifen seines Monoacetats (s. u.) mit alkoh. Kali (COHEN, *R.* **28**, 384). — Nadeln. Ist in alkoh. Lösung Lackmus gegenüber neutral, läßt sich aber in Gegenwart von Phenolphthalein durch alkoh. Kalilauge titrieren, wobei 1 Mol. KOH absorbiert wird. — Liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat $C_{35}H_{54}O_5$ (S. 672).

Monoacetat der Verbindung $C_{31}H_{50}O_3$ (s. o.), $C_{33}H_{52}O_4 = C_{31}H_{49}O_3(CO\cdot CH_3)$. *B.* Bei der Oxydation des Lupeolacetats in Eisessiglösung durch die gleiche Gewichtsmenge CrO_3 (COHEN, *R.* **28**, 383). — Nadeln (aus Eisessig und Aceton). Erweicht in dem zuvor auf 285° erhitzten Bade bei 287° und schmilzt dann bei 295° unter Braunfärbung. Ist in alkoh. Lösung Lackmus gegenüber neutral, läßt sich aber in Gegenwart von Phenolphthalein durch alkoh.

Kalilauge titrieren, wobei ein Mol. KOH absorbiert wird. — Liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat $C_{35}H_{54}O_5$.

Diacetat der Verbindung $C_{31}H_{50}O_3$ (S. 671), $C_{35}H_{54}O_5 = C_{31}H_{48}O_3(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Verbindung $C_{31}H_{50}O_3$ oder deren Monoacetat (COHEN, *R.* **28**, 385). — Nadeln (aus Petroläther). Erweicht in dem zuvor auf 195° erhitzten Bade, schmilzt dann bei 198°, erstarrt dann wieder, um oberhalb 260° von neuem sich zu verflüssigen.

Bromlupeol $C_{31}H_{49}OBr = C_{31}H_{48}Br\cdot OH$. *B.* Aus Lupeol und 2 At.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0°, oder in Chloroform (COHEN, *R.* **28**, 372; vgl. LIKIERNIK, *H.* **15**, 424; SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4107). — Weiße harte Nadeln aus Methylalkohol, die 1 Mol. $CH_3\cdot OH$ enthalten, welches sie bei 100° verlieren. F: 183° (JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **144**, 1436), 185° (korr.) (C.). $[\alpha]_D$: +3,8° (0,7867 g in 25 ccm Chloroform) (C.).

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-diphenyl, o-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei Zersetzung von Benzoldiazoniumsalzlösungen durch Erwärmen mit Phenol im Wasserbad, neben Diphenyläther und 4-Oxy-diphenyl (HIRSCH, *B.* **23**, 3710; D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 51; NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 123). Aus 2-Amino-diphenyl durch Diazotierung usw. (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 568). Durch Schmelzen von Tetrahydrodiphenylenoxyd (Syst. No. 2368) mit Kaliumhydroxyd (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 566). Beim Erhitzen des Calciumsalzes der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) mit Kalkhydrat (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 319; BORSCHE, *A.* **312**, 225). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56° (HÖNIGSCHMID; JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4080). Kp_{14}: 145°; Kp_{760}: 275° (HÖNIGSCHMID). Löslich in Ligroin (N., M., C.). — Liefert mit Salpetersäure in Eisessig 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl (Bo.).

Methyläther $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2-Oxy-diphenyl (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 570). Aus 2-Methoxy-4.4'-diamino-diphenyl durch Diazotierung, Reduktion der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einem Dihydrazin und Oxydation des letzteren mit wäßr. Kupfersulfatlösung (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4079). — Prismen (aus Petroläther). F: 29°; Kp: 274° (HÖNIGSCHMID).

Äthyläther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-diphenyl mit Äthyljodid und Natriumäthylat unter Druck einer 80 mm hohen Quecksilbersäule (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 569). — Prismen (aus Petroläther). F: 34°. Kp: 276°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform.

Acetat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-diphenyl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *M.* **22**, 569). — Nadeln (aus Petroläther).

5-Nitroso-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_3(NO)\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Syst. No. 675.

5-Nitro-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitroso-2-oxy-diphenyl mit verd. Salpetersäure (BORSCHE, *A.* **312**, 223). Das Natriumsalz entsteht beim 12-stdg. Stehen von Natriumnitromalondialdehyd und Methyl-benzyl-keton in wäßr.-alkoh. Natronlauge (HILL, HALE, *B.* **33**, 1241; *Am.* **33**, 8). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 126—128° (B.), 125—126° (korr.) (HI., HA.). Sublimierbar; leicht löslich in Aceton, Alkohol, ziemlich in Äther, Chloroform; unlöslich in Ligroin; 10000 Tle. siedendes Wasser lösen 17,2 Tle. (HI., HA.). — $NaC_{12}H_8O_3N + 3^1/_2 H_2O$. Orangerote Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; verliert über Schwefelsäure fast alles Krystallwasser, die letzten Anteile bei 120—125° und wird dann karmoisinrot (HI., HA.).

Methyläther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des 5-Nitro-2-oxy-diphenyls mit Methyljodid im Wasserbade (HILL, HALE, *Am.* **33**, 10). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 95,2° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wird durch CrO_3 + Eisessig zu 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure und Benzoesäure oxydiert.

Äthyläther $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Natriumsalz des 5-Nitro-2-oxy-diphenyls (HILL, HALE, *Am.* **33**, 10). — F: 110,6° (korr.). Ist dem Methyläther in jeder Beziehung ähnlich.

3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 2-Oxy-diphenyl in Eisessiglösung (BORSCHE, *A.* **312**, 226). Durch

Einw. der 4—5-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,40) auf eine warme Lösung von 5-Nitro-2-oxy-diphenyl in Eisessig (HILL, HALE, *Am.* **33**, 12). Aus 5-Nitroso-2-oxy-diphenyl (Syst. No. 675) beim Eintragen in konz. Salpetersäure, unter Kühlung, oder Erwärmen mit Salpetersäure in Eisessig (B., *A.* **312**, **224**). — Bernsteingelbe Rauten oder Prismen (aus Chloroform + Alkohol) (B., *A.* **312**, 224); gelbe Oktaeder (aus Aceton oder Essigester) (HI., HA.). F: 203—204° (B., *A.* **312**, 224), 207—208° (korr.); sublimierbar (HI., HA.). Löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig (B., *A.* **312**, **224**); löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig in der Hitze, schwer löslich in Äther, CS_2, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (HI., HA.). — $NaC_{12}H_7O_5N_2 + 2H_2O$. Orangerote Blättchen (aus Wasser); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (HI., HA.).

Methyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes von 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl mit Methyljodid und Methylalkohol (HILL, HALE, *Am.* **33**, 13). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig; ziemlich in Alkohol, heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

5.4'-Dinitro-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 200—210° im geschlossenen Rohr (HILL, HALE, *Am.* **33**, 19). — Schwach gelbliche Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 224—225° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Kochen mit 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,40) p-Nitrobenzoesäure; mit wenig Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht 3.5.4'-Trinitro-2-oxy-diphenyl. — Natriumsalz. Orangerote Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Methyläthers des 5-Nitro-2-oxy-diphenyls in Eisessig mit der 3—4-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,40) (HILL, HALE, *Am.* **33**, 18). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther; unlöslich in Ligroin, Wasser.

3.5.4'-Trinitro-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_7O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Methyläther des 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyls durch 20 Minuten langes Kochen mit der 20-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) und 6—7-stdg. Erhitzen der entstandenen Verbindung mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—190° (HILL, HALE, *Am.* **33**, 17). Aus 5.4'-Dinitro-2-oxy-diphenyl in Eisessig und Salpetersäure (HI., HA., *Am.* **33**, 19). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Äther; unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,40) p-Nitrobenzoesäure. — Natriumsalz. Orangerote, kugelige Aggregate (aus Wasser), schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{13}H_9O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyls durch Kochen mit der 20-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) (HILL, HALE, *Am.* **33**, 17). Neben dem Methyläther des 5.2'.4'-Trinitro-2-oxy-diphenyls durch Kochen der Methyläther des 5-Nitro-2-oxy-diphenyls oder des 5.4'-Dinitro-2-oxy-diphenyls mit Salpetersäure (D: 1,40) (HI., HA., *Am.* **33**, 20). — Prismen. F: 170—171° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester, schwer in Äther, siedendem Alkohol; unlöslich in Ligroin, Wasser.

5.2'.4'-Trinitro-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° (HILL, HALE, *Am.* **33**, 20). — Gelbe Prismen (aus Benzol, Ligroin). F: 152—153° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Äther; unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit 20 Tln. siedender Salpetersäure (D: 1,40) 2.4-Dinitro-benzoesäure. — Natriumsalz. Orangerote Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_{13}H_9O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Methyläther des 3.5.4'-Trinitro-2-oxy-diphenyls beim Kochen der Methyläther des 5-Nitro-2-oxy-diphenyls oder des 5.4'-Dinitro-2-oxy-diphenyls mit Salpetersäure (D: 1,40) (HILL, HALE, *Am.* 33, 19). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—106° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, heißem Alkohol; fast unlöslich in Ligroin.

2. ***3-Oxy-diphenyl, m-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 3-Amino-diphenyl in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der erhaltenen Diazoniumlösung (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4085). Aus dem Calciumsalz der 5-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) bei der Trockendestillation mit der 3—4-fachen Menge gelöschten Kalks (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 552). — Weiße Nadeln (aus Petroläther oder heißem Wasser). F: 75° (E., LA S.), 78° (J., LO.). Kp: über 300° (E., LA S.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (E., LA S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, weniger löslich in Petroläther; löslich in Alkalien und warmen wäßr. Alkalicarbonaten (E., LA S.).

Äthyläther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 3-Oxy-diphenyl in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und Äthyljodid (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4085). Durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer kochenden alkoh.-schwefelsauren Lösung von 4.4'-Diamino-3-äthoxy-diphenyl und mehrstündiges Erhitzen der Lösung (JACOBSON, FRANZ, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4075). — Krystalle. F: 34°; Kp: 305°; leicht löslich in organischen Mitteln (J., F., H.).

3. ***4-Oxy-diphenyl, p-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Diphenyläther und 2-Oxy-diphenyl beim Erwärmen von Benzoldiazoniumsalzlösungen mit Phenol im Wasserbade (HIRSCH, *B.* **23**, 3708; D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 51; NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 123). Beim Schmelzen von 1 Tl. Kaliumsalz der Diphenyl-sulfonsäure-(4) mit 3 Tln. Kaliumhydroxyd (LATSCHINOW, Ж. **5**, 52; *B.* **6**, 194). Aus 4-Amino-diphenyl durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Wasser (HÜBNER, *A.* **209**, 348; FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 453). — Seideglänzende Nadeln oder schmale Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164—165° (L.; F., R.), 160—162° (KAISER, *A.* **257**, 101). Sublimierbar (F., R.). Kp: 305—308° (L.). Ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig (L.; K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (L.) und Chloroform (K.), schwer in kaltem Petroläther (N., M., C.). Löst sich in heißem Ammoniak und heißen Alkalicarbonatlösungen; doch wird diesen Lösungen durch Äther alles Oxydiphenyl entzogen (L.).

Methyläther $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxy-diphenyl mit Dimethylsulfat und Kalilauge (WERNER, *A.* **322**, 167). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

Acetat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen. F: 88—89°; leicht löslich in Alkohol und Äther (KAISER, *A.* **257**, 102).

2'-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2'-Nitro-4-amino-diphenyl durch Behandlung mit salpetriger Säure (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* **207**, 351). — Gelbe Nadeln. F: 138°.

4'-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-amino-diphenyl durch Behandlung mit salpetriger Säure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 347). — Nadeln. F: 170°.

x-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot OH$. *B.* Man erwärmt 3 Tle. 4-Oxy-diphenyl mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) und destilliert das gebildete Produkt mit Wasserdampf, wobei x-Nitro-4-oxy-diphenyl sich verflüchtigt, während x.x-Dinitro-4-oxy-diphenyl zurückbleibt (LATSCHINOW, Ж. **5**, 58; *B.* **6**, 195). — Citronengelbe Prismen (aus Äther). F: 67°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Sehr schwache Säure.

x.x-Dinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{12}H_7 \cdot OH$. *B.* Neben x-Nitro-4-oxy-diphenyl beim Erwärmen von 3 Tln. 4-Oxy-diphenyl mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) (LATSCHINOW, Ж. **5**, 58; *B.* **6**, 195). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $KC_{12}H_7O_5N_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

4-Sulfhydryl-diphenyl, p-Phenyl-thiophenol, p-Diphenylylmercaptan, p-Xenylmercaptan $C_{12}H_{10}S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von Diphenyl-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 386). Durch Einw. von Schwefel auf p-Xenylmagnesiumbromid in Äther, neben dem entsprechenden Disulfid (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 5, 16). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111° (G., D.), 111—112° (T.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (G., D.). Löslich in Alkohol und Äther, leichter in CS_2 und Benzol (G., D.). — $Pb(C_{12}H_9S)_2$. Dunkelrotbrauner mikrokrystallinischer Niederschlag (G., D.).

Methyläther $C_{13}H_{12}S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Bleisalzes des 4-Sulfhydryl-diphenyls mit Methyljodid in Äther in geschlossenem Rohr (OBERMEYER, *B.* **20**, 2927). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°.

Di-p-xenyl-sulfid $C_{24}H_{18}S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillation des Bleisalzes des 4-Sulfhydryl-diphenyls (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 387). — Blätter (aus Eisessig). F: 171—172°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, CS_2 und Benzol.

Carboxymethyl-p-xenyl-sulfid, p-Xenylthio-essigsäure, S-p-Xenyl-thioglykolsäure $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von 4-Sulfhydryl-diphenyl und Chloressigsäure in Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 389). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in CS_2, Benzol und Äther.

Di-p-xenyl-sulfon $C_{24}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Di-p-xenyl-sulfid mit $KMnO_4$ in eisessigsaurer Lösung (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**,

387). Beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl-sulfonsäure-(4)-chlorid und Diphenyl mit Aluminiumchlorid (G., D.). — Blättchen. F: 214—216°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Äther.

Di-p-xenyl-disulfid $C_{24}H_{18}S_2 = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_2S_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Sulfhydryl-diphenyl an der Luft, oder rascher durch Einw. von verd. Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* **13**, 387). Durch Einw. von Schwefel auf p-Xenylmagnesiumbromid in Äther neben 4-Sulfhydryl-diphenyl (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 5, 16). — Flache Nadeln (aus Eisessig). F: 148—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und CS_2, schwieriger in Äther und Eisessig; unlöslich in Alkalien.

4. Derivat eines ***Oxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$ ***mit unbekannter Hydroxylstellung.***

4-Nitro-x-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Der Äthyläther entsteht beim Behandeln eines Gemenges von p-Nitro-isodiazobenzolnatrium und Phenetol mit Acetylchlorid; man verseift mit rauchender Salzsäure bei 200° (KÜHLING, *B.* **26**, 526). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt.

5. ***[4-Oxy-benzyliden]-cyclopentadien, [4-Oxy-benzal]-cyclopentadien, ω-[4-Oxy-phenyl]-fulven*** $C_{12}H_{10}O = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ HC:CH \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther, ω-[4-Methoxy-phenyl]-fulven $C_{13}H_{12}O = C_5H_4:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3,3 g Cyclopentadien und 6,8 g Anisaldehyd beim Eintragen in 18 ccm 4,8%iges methylalkoholisches Kali unter gelinder Kühlung (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 10). — Rote Spieße (aus Ligroin). F: 70°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Nimmt in feuchtem Zustande leicht Sauerstoff auf. Wird von Aluminiumamalgam zu 1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentadien-(2.4) reduziert.

6. ***1¹-Oxy-1-vinyl-naphthalin, α-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-äthylen, α-[Naphthyl-(1)]-vinylalkohol*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot C(OH):CH_2$ ist desmotrop mit Methyl-α-naphthyl-keton $C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$, Syst. No. 649.

Äthyläther $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot C(:CH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1¹-Chlor-1-vinyl-naphthalin und höchst konzentrierter alkoholischer Kalilauge (LEROY, *Bl.* [3] **6**, 386). — Flüssig. Kp_{20}: 190—195°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***2 oder 3-Oxy-diphenylmethan, 2 oder 3-Oxy-ditan, o- oder m-Benzyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des 4-Oxy-ditans aus Benzylchlorid und Phenol in Gegenwart von Zink und findet sich in den alkoh. Mutterlaugen von diesem (RENNIE, *Soc.* **49**, 406). — Öl. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure $HO_3S\cdot C_{13}H_{10}\cdot OH$ (Syst. No. 1558).

x-Brom-x-nitro-2 oder 3-oxy-ditan, Bromnitro-[o- oder m-benzyl-phenol] $C_{13}H_{10}O_3NBr = O_2N\cdot C_{13}H_9Br\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der x-Nitro-x-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1558) mit Brom (RENNIE, *Soc.* **49**, 410). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 105—110°. — $KC_{13}H_9O_3NBr$. Leicht löslich in Wasser.

x.x-Dinitro-2 oder 3-oxy-ditan, Dinitro-[o- oder m-benzyl-phenol] $C_{13}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_9\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der x-Nitro-x-oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1558) mit verd. Salpetersäure (RENNIE, *Soc.* **49**, 408). — Hellgelbe Rosetten (aus Alkohol). F: 81—82°. — $KC_{13}H_9O_5N_2 + H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln. — $Ba(C_{13}H_9O_5N_2)_2 + H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Ist in wasserfreiem Zustande tiefrot. Schwer löslich in heißem Wasser.

2. ***4-Oxy-diphenylmethan, 4-Oxy-ditan, p-Benzyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei gelindem Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Phenol und Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkspänen (PATERNÒ, *G.* **2**, 2; *B.* **5**, 288; PA., FILETI, *G.* **3**, 121; *B.* **6**, 757). RENNIE (*Soc.* **41**, 34) läßt diese Reaktion unter Kühlung vor sich gehen, ZINCKE,

WALTER (*A.* **334**, 373) lassen 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von Zink einwirken und erwärmen nach eingetretener Reaktion im Wasserbade. BAKUNIN (*G.* **33** II, 454) erwärmt das Gemisch aus Phenol, Benzylchlorid und Zinkgranalien in Xylol, Benzol, Chloroform oder Alkohol. Aus Phenol und Benzylchlorid durch Einw. von Chlorzink (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 17311; *Frdl.* 1, 22; LIEBMANN, D. R. P. 18977; *Frdl.* 1, 23; *B.* **15**, 152; RENNIE, *Soc.* **41**, 220 Anm.). Durch Versetzen eines Gemenges von Phenylacetat und Benzylchlorid mit Chloraluminium und Verseifung des entstandenen Produktes (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* **37**, 725). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol, Benzylalkohol und Eisessig mit Schwefelsäure (PA., F., *G.* **5**, 382). Beim Erwärmen eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit Chlorzink (L., *B.* **14**, 1844). Beim Erhitzen von p-Desylphenol $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$ mit Kali auf 200—210° (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 972). Durch Diazotieren von 4-Amino-diphenylmethan und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf 60° (BASLER, *B.* **16**, 2719). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 84° (PA., *G.* **2**, 3; *B.* **5**, 288; Z., WAL.), 81,5° (BAS., *B.* **16**, 2719). Kp: 320—322° (PE., Ho., *Soc.* **37**, 723), 325—330° (L., *B.* **15**, 152); Kp_{10}: 198—200° (L., D. R. P. 18977; *Frdl.* **1**, 23); Kp_{4-5}: 175—180° (PA., *G.* **2**, 3; B. **5**, 280). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig löslich in heißem Wasser (PA., *G.* **2**, 2). Kryoskopisches Verhalten: PA., *G.* **19**, 651, 652. Löst sich in fixen Alkalien, aber nicht in Ammoniak (PA., *G.* **2**, 3). — Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Benzol, Phenol und Anthracen (PA., F., *G.* **3**, 252; *B.* **6**, 1201). Liefert mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom in Chloroform 3.5-Dibrom-4-oxy-ditan, mit überschüssigem Brom bei kürzerer Einw. geringe Mengen 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-ditan, bei längerer Einw. geringe Mengen 2.3.5.6.4′-Pentabrom-4-oxy-ditan; bei weiterer Einw. von Brom auf das Dibromderivat in CCl_4 im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH\!:\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{smallmatrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 653) (Z., WAL.; vgl. PA., F., *G.* **3**, 254; *B.* **6**, 1202). Beim Nitrieren von 4-Oxy-ditan mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung erhält man 3-Nitro-4-oxy-ditan (R., *Soc.* **41**, 221).

4-Methoxy-ditan, Methyl-[4-benzyl-phenyl]-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Anisol und Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkspänen (PATERNÒ, *G.* **1**, 589). Aus Benzylchlorid und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **48**, 429). Beim Digerieren von 4-Oxy-ditan mit Kaliumhydroxyd, Methyljodid und Methylalkohol (RENNIE, *Soc.* **41**, 37). — Flüssig. Kp: 305°; Kp_{10}: 170°; Kp_4: 155° (PA., *G.* **2**, 5). — Liefert mit Chromsäuregemisch Benzoesäure und mit alkal. Kaliumpermanganatlösung 4-Methoxy-benzophenon (R., *Soc.* **41**, 37, 227).

4-Äthoxy-ditan, Äthyl-[4-benzyl-phenyl]-äther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Äthoxy-benzophenon mit Natrium und Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1002). — Öl. Kp_{12}: 203°; Kp_{37}: 217°; Kp_{760}: 317°. D^{24}: 1,038. Leicht flüchtig mit Waserdampf. Konnte nicht verseift werden.

4-Acetoxy-ditan, [4-Benzyl-phenyl]-acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-ditan und Acetylchlorid (PATERNÒ, FILETI, *G.* **3**, 123), oder Essigsäureanhydrid (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* **37**, 723). — Flüssig. Kp: 317° (korr.); D_4^0: 1,1168; D_4^{16}: 1,1043 (PA., F.). — Zersetzt sich an feuchter Luft oder beim Erwärmen mit Alkohol im geschlossenen Rohr in 4-Oxy-ditan und Essigsäure (PA., F.).

4-Benzyl-phenoxyessigsäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen eines geschmolzenen Gemisches von 4-Oxy-ditan und Chloressigsäure mit Kalilauge (D: 1,35) (MAZZARA, *G.* **11**, 437). — Kleine Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 100°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

α-[4-Benzyl-phenoxy]-propionsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-ditans mit der äquivalenten Menge α-chlorpropionsaurem Kaliums (MAZZARA, *G.* **12**, 262). — Glänzende Blättchen. F: 100—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{16}H_{15}O_3$. Käsiger Niederschlag. Etwas löslich in Äther und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt in kochendem Wasser. — $Pb(C_{16}H_{15}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird in kochendem Wasser teigig.

Phosphorsäure-tris-[4-benzyl-phenyl]-ester $C_{39}H_{33}O_4P = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$. *B.* Aus 4-Oxy-ditan und PCl_5; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (PATERNÒ, FILETI, *G.* **3**, 125). — Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol + Äther). F: 93—94°. Wenig löslich in Äther, leichter in $CHCl_3$ und Alkohol.

α-Chlor-4-oxy-ditan, p-[α-Chlor-benzyl]-phenol $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-ditan und SO_2Cl_2 (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 220). — Kp: 318—321° (teilweise Zersetzung).

α.α-**Dichlor-4-methoxy-ditan, 4-Methoxy-benzophenonchlorid** $C_{14}H_{12}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-benzophenon mit PCl_5 (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3518; OVERTON, *B.* **26**, 21). — Blättchen (aus Äther). F: 54°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther (HA., K.). — Einw. auf Benzylamin: HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3007.

3.5-Dibrom-4-oxy-ditan, 2.6-Dibrom-4-benzyl-phenol $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-ditan und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 374). Durch Reduktion der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH{:}C{<}{CH{:}CBr \atop CH{:}CBr}{>}CO$ (Syst. No. 653) mit Jodwasserstoffsäure (Z., W., *A.* **334**, 384). — Existiert in zwei Formen: Nadeln vom Schmelzpunkt 44° oder Krystalle vom Schmelzpunkt 57°. Erstere gehen beim Aufbewahren in letztere über. Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Benzin. — Wird von Salpetersäure leicht in das Chinitrol ${C_6H_5 \cdot CH_2 \atop O_2N}{>}C{<}{CH{:}CBr \atop CH{:}CBr}{>}CO$ übergeführt. Liefert mit Natriumnitrit und Eisessig 5-Brom-3-nitro-4-oxy-ditan. Mit Brom in CCl_4 entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH{:}C{<}{CH{:}CBr \atop CH{:}CBr}{>}CO$.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 375). — Prismen (aus Benzin). F: 53°. Leicht löslich.

3.5.4'-Tribrom-4-oxy-ditan $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* In geringer Menge beim Schütteln von 4-Oxy-ditan mit überschüssigem Brom (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 375). — Nadeln (aus Benzin). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, weniger in Benzin, Eisessig. — Tauscht bei der Einw. von $NaNO_2$ und Eisessig ein Brom gegen NO_2 aus.

Acetat $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-ditan (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 376). — Warzen (aus Benzin). F: 105°.

2.3.5.6.4'-Pentabrom-4-oxy-ditan $C_{13}H_7OBr_5 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute bei längerer Einw. von überschüssigem Brom auf 4-Oxy-ditan (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 376). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Eisessig, Benzol, Benzin.

3-Nitro-4-oxy-ditan, 2-Nitro-4-benzyl-phenol $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von 4-Oxy-ditan (RENNIE, *Soc.* **41**, 221). — Goldgelbe Prismen. F: 74° bis 75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $KC_{13}H_{10}O_3N + {}^1/_2H_2O$. Ziegelrote, lange Nadeln.

5-Brom-3-nitro-4-oxy-ditan, 6-Brom-2-nitro-4-benzyl-phenol $C_{13}H_{10}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren des aus 4-Oxy-ditan mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig entstehenden Brom-Derivats mit Salpetersäure in Eisessig (RENNIE, *Soc.* **41**, 224). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die essigsaure Lösung des 3.5-Dibrom-4-oxy-ditans (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 368). Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 3-Nitro-4-oxy-ditan mit 1 Mol.-Gew. Brom (R.). Beim Eintragen des Kaliumsalzes der 5-Brom-4-oxy-ditan-sulfonsäure-(3) in verd. Salpetersäure (R.). Beim Erwärmen der eisessigsauren Lösung des Kaliumsalzes der 5-Nitro-4-oxy-ditan-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol.-Gew. Brom (R.). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 64—65° (R.). — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure und HNO_3 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (R.). — $KC_{13}H_9O_3NBr$ (bei 110°). Rote Schuppen (R.).

3.5-Dinitro-4-oxy-ditan, 2.6-Dinitro-4-benzyl-phenol $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 3-Nitro-4-oxy-ditan mit dem gleichen Vol. konz. Salpetersäure (RENNIE, *Soc.* **41**, 222). Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 5-Nitro-4-oxy-ditan-sulfonsäure-(3) mit verd. Salpetersäure (R., *Soc.* **49**, 406). — F: 87—88° (R., *Soc.* **41**, 222). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoesäure (R., *Soc.* **41**, 223). Bei gelindem Erwärmen mit konz. Salpetersäure allein oder mit Salpetersäure in Eisessig entsteht 3.5.x-Trinitro-4-oxy-ditan; beim Kochen mit verd. Salpetersäure erhält man Pikrinsäure (R., *Soc.* **41**, 223; **49**, 407). — $KC_{13}H_9O_5N_2$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln (R., *Soc.* **41**, 222). — $Ba(C_{13}H_9O_5N_2)_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser und daraus in gelben Prismen krystallisierend (R., *Soc.* **49**, 407).

3.5.x-Trinitro-4-oxy-ditan $C_{13}H_9O_7N_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure allein oder in Eisessig auf 3.5-Dinitro-4-oxy-ditan (RENNIE, *Soc.* **41**, 223; **49**, 407). Man läßt die Lösung des Kalium- oder Ammoniumsalzes der 4-Oxy-ditan-sulfonsäure-(3) in überschüssiger, roher Salpetersäure einige Stunden stehen (R., *Soc.* **41**, 36). — Blaßgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (R., *Soc.* **41**, 36). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig in kochendem (R., *Soc.* **41**, 36). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitro-benzoesäure (R., *Soc.* **41**, 223). — $KC_{13}H_8O_7N_3$. Orangerote Nadeln (R., *Soc.* **41**, 37).

Bis-[4-benzyl-phenyl]-sulfon $C_{26}H_{22}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von 20 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 50 g Bis-[4¹-brom-4-methyl-phenyl]-sulfon $(CH_2Br\cdot C_6H_4)_2SO_2$ und 500 g Benzol (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 501). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). F: 162°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Benzol.

3. ***a-Oxy-diphenylmethan, a-Oxy-ditan, Diphenylcarbinol, Benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH(OH)$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylformiat (MASSON, *C. r.* **135**, 533). Aus Benzaldehyd und Phenylmagnesiumjodid, das in Benzollösung aus Jodbenzol und Magnesium bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin bereitet wird (TSCHELINZEFF, *B.* **37**, 4539). Bei der Einw. von Benzaldehyd in absol. Äther auf Phenylmagnesiumbromid oder auf dessen Pyridinadditionsprodukt $2C_5H_5N + C_6H_5\cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$ (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051), neben anderen Produkten (ODDO, *G.* **37** II, 362, 365, 366). Bei mehrtägigem Stehen von Diphenyl-brom-methan mit Wasser (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 342). Durch Reduktion von Benzophenon in verd. Alkohol mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* **133**, 6). Durch Reduktion von Benzophenon in 80 %igem Alkohol mit Aluminiumamalgam (BOESEKEN, *R.* **22**, 312). Beim Erhitzen von Benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf 160° (SAGUMENNY, *A.* **184**, 174). Beim Kochen von Benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *R.* **27**, 334). Durch Kochen von Benzophenon mit alkoholischer Kalilauge und Zink (SAG.). Durch Erhitzen von Benzophenon mit alkoholfreien Natriumalkoholaten im geschlossenen Rohr auf etwa 200° (NEF, *A.* **318**, 183). Entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzophenon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man festes Natriumäthylat zu der abgekühlten äther. Lösung von Benzophenon und Malonsäureester fügt; Ausbeute: 95 % (STOBBE, *B.* **34**, 1957). Aus Benzophenon durch Erhitzen mit einer isoamylalkoholischen Lösung von Natriumisoamylat (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1076). Entsteht bei der Umsetzung von Benzophenon mit tert.-Butylmagnesiumbromid oder tert.-Amylmagnesiumbromid in 38,5 % Ausbeute (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Ж. **38**, 448; *C.* **1906** II, 312). Beim Erhitzen von Benzoin mit festem Kaliumhydroxyd auf 240—250° neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1989). Aus Diphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1666). Aus $a.\beta$-Dioxy-$a.a.\beta$-triphenyl-äthan, wenn man dasselbe längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, mit alkoh. Kalilauge und Natriumacetat digeriert oder der trocknen Destillation unterwirft (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). Beim Schmelzen von Benzpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1474).

Darst. Man stellt aus 2,4 g Magnesium, 20,4 g Jodbenzol und 40 ccm absol. Äther eine Lösung von Phenylmagnesiumjodid dar und läßt die gekühlte Lösung zu einer eiskalten Mischung von 10,6 g Benzaldehyd mit 30 ccm absol. Äther tropfen. Man versetzt darauf das Reaktionsgemisch mit Eis und dann unter Kühlung mit einem Gemisch von 15 ccm konz. Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser, nimmt mit Äther auf, trennt die äther. Schicht von der wäßr. und schüttelt die äther. Lösung zur Entfernung von Benzaldehyd mit Natriumdisulfitlösung. Das nach dem Verdampfen des Äthers zunächst ölig hinterbleibende Reaktionsprodukt wird nach dem Erstarren aus Ligroin umkrystallisiert (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 327). — Man trägt in eine siedende Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm absol. Alkohol zunächst 25 g Benzophenon und dann 30 g Zinkpulver ein, kocht, sobald die erste, heftige Reaktion nachläßt, 1 Stde. und filtriert. Man gießt die alkoh. Lösung in Wasser, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn nach dem Waschen und Trocknen aus Petroläther um (MONTAGNE, *R.* **25**, 402). — Aus Diphenyl-brom-methan gewinnt man durch 2—3-stdg. Erwärmen mit einer Lösung von 1,5 Mol.-Gew. geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig, Zusatz von Wasser, Extrahieren mit Äther und Waschen dieser Lösung mit Alkalien eine Lösung von Benzhydrolacetat, welches dann mit kalter alkoh. Kalilauge verseift wird (NEF, *A.* **298**, 233). — Darst. durch elektrolytische Reduktion von Benzophenon in alkoh. Natriumacetatlösung: ELBS, *Z. El. Ch.* **7**, **644**; E., BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 784.

Nadeln (aus Ligroin). F: 67,5—68° (LINNEMANN, *A.* **133**, 9), 69° (NEF, *A.* **298**, 232). Kp_{20}: 180° (NEF); Kp_{748}: 297—298° (LI.). Löslich in 2000 Tln. Wasser von 20°; leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und $CHCl_3$ (LI.); fast unlöslich in kaltem Ligroin (NEF). Kryoskopisches Verhalten des Benzhydrols in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 728, in Eisessig: BE., *Ph. Ch.* **2**, 732. Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1612,5 Cal., bei konstantem Druck: 1613,9 Cal. (SCHMIDLIN, *C. r.* **136**, 1561; *A. ch.* [8] **7**, 250).

Zerfällt beim Erhitzen auf 300° am Rückflußkühler z. T. unter Bildung von Wasser und Dibenzhydryläther (LI.; NEF, *A.* **298**, 235, 238); ferner entstehen hierbei Wasserstoff (KNOEVENAGEL, HECKEL, *B.* **36**, 2816), Benzophenon, Tetraphenyläthan und Diphenylmethan (NEF, *A.* **298**, 233, 236). Über die Abspaltung von Wasserstoff beim Erhitzen des Benzhydrols mit Palladiummohr vgl. KN., HECK., *B.* **36**, 2818. Beim Erhitzen von Benzhydrol mit Kupferpulver entstehen Dibenzhydryläther, Tetraphenyläthan, Benzophenon

und Wasserstoff, in geringer Menge auch Diphenylmethan (KN., HECK., *B.* **36**, 2823). Benzhydrol wird von Oxydationsmitteln (z. B. Chromsäurelösung) in Benzophenon übergeführt (LI.). Läßt sich durch Natrium und Alkohol zu Diphenylmethan reduzieren (KLAGES, *B.* **39**, 2589). Wird beim Kochen mit Essigsäure und Zink oder in siedender alkoh. Lösung durch Zink und Salzsäure nicht verändert (SAOUMENNY, *A.* **184**, 176). Kocht man eine essigsaure Lösung von Benzhydrol mit starker Salzsäure und Zink, so entsteht Tetraphenyläthan (SAG.). Benzhydrol gibt in trocknem Benzol mit Chlorwasserstoff Diphenyl-chlormethan (BOESEKEN, *R.* **22**, 313). Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Dibenzhydryläther über (STOBBE, *B.* **34**, 1987 Anm.). Dieser entsteht auch aus Benzhydrol beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° (SAG.), bei der Einw. von PCl_3, sowie von Benzoylchlorid (LI.). Mit Brom entsteht eine bei 163° schmelzende bromhaltige Verbindung, welche durch Natriumamalgam in Benzhydrol zurückverwandelt wird (LI.). Von alkoh. Kalilauge wird Benzhydrol bei 180° nicht angegriffen (SAG.). — Beim Kochen von Benzhydrol mit Eisessig entsteht Benzhydrylacetat (LI.). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1428. Benzhydrol kondensiert sich mit Acetessigester unter Bildung von α-Benzhydryl-acetessigester; analog reagieren andere Verbindungen mit sauren Methylengruppen (FOSSE, *C. r.* **145**, 1291; *Bl.* [4] **3**, 1080). Benzhydrol reagiert leicht mit p-Chinonen und p-chinoiden Verbindungen unter Wasseraustritt und Eintritt des Benzhydrylrestes in den Chinonkern (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefe Rotfärbung (NEF, *A.* **298**, 241, 250).

$NaC_{13}H_{11}O$. Platten. Zerfällt bei 250° in Benzol, Natriumbenzoat und Diphenylmethan (BACON, *Am.* **33**, 71). Bei der spontanen Oxydation an trockner Luft entstehen Benzophenon und Na_2O_2 (BA., *Am.* **33**, 73).

Methyl-benzhydryl-äther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der methylalkoholischen Lösung von Benzhydrol mit Salzsäure (D: 1,19) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4019). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Kp: 270—271°.

Äthyl-benzhydryl-äther $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyl-brommethan in Alkohol durch alkoh. Kalilauge (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 339). Aus Benzhydrol und absol. Alkohol durch konz. Schwefelsäure (LINNEMANN, *A.* **133**, 17). Durch Kochen der äthylalkoholischen Lösung von Benzhydrol mit Salzsäure (D: 1,19) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4019). Beim Kochen von Phenylbenzoinäthyläther $(C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ mit sehr verd. alkoh. Natronlauge (BILTZ, *B.* **29**, 2082). — Flüssig. Kp: 288° (F., B.; v. K., LA.). D^{20}: 1,029 (LI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. K., LA.).

Isoamyl-benzhydryl-äther $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Diphenyl-brommethan durch isoamylalkoholische Kalilauge (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 340). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310°.

Dibenzhydryläther, Benzhydroläther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzaldehyd in Äther auf Phenylmagnesiumbromid oder auf dessen Pyridinadditionsprodukt $2C_5H_5N + C_6H_5\cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$ (ODDO, *G.* **37** II, 362, 365, 366). Beim Kochen von Diphenyl-brom-methan mit Wasser (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 341). Beim Erhitzen von Diphenyl-chlor-methan mit einer wäßr. Lösung von Na_2SO_3 auf 120° oder beim Kochen von Diphenyl-brom-methan mit einer wäßr. Lösung von Na_2SO_3 (SCHENK, *C.* **1909** II, 1916). Bei mehrstündigem Kochen von Benzhydrol (LINNEMANN, *A.* **133**, 14; KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2159; NEF, *A.* **298**, 235, 238). Beim Kochen von Benzhydrol mit viel Wasser am Rückflußkühler (STOBBE, *B.* **34**, 1967 Anm.). Beim Erhitzen von Benzhydrol mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 5 Vol. H_2O) im geschlossenen Rohr auf 180° (SAOUMENNY, *A.* **184**, 176; KL., LO., *B.* **29**, 2159). Bei der Einw. von PCl_3 (LI., *A.* **133**, 13) oder von Benzoylchlorid (LI., *A.* **133**, 21) auf Benzhydrol. Beim Erhitzen von Benzhydrol mit Diphenyloxalat (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3442). Beim Schmelzen von Benzpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1398; vgl. AUGER, *Bl.* [3] **23**, 338). Aus Diphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1888). Bei der trocknen Destillation von α.β-Dioxy-α.α.β-triphenyl-äthan, neben Benzaldehyd und Benzhydrol (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — *Darst.* Aus Diphenyl-brom-methan durch Erhitzen mit Wasser unter Neutralisieren des frei gewordenen Bromwasserstoffs mittels Alkalis (NEF, *A.* **298**, 232). Eine Lösung von Diphenyl-brom-methan in Ligroin, Benzol oder CS_2 wird mit ZnO behandelt (AUG.). Man erhitzt Benzhydrol in Gegenwart von 50% Kupferpulver auf 210—220°; Ausbeute: 75% (KNOEVENAGEL, HECKEL, *B.* **36**, 2827). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin (HANDEL, *A.* **133**, 17). F: 109° (SAG., *A.* **184**, 178), 110° (FR., BAL.). Kp_{15}: 287° (NEF, *A.* **298**, 235). Leicht löslich in Benzol (LI., *A.* **133**, 16), schwer in kochendem Alkohol (SAG., *A.* **184**, 178). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen auf 300° unter Bildung von Benzophenon, Tetraphenyläthan und Diphenylmethan (NEF, *A.* **298**, 234). Geht beim Kochen mit Eisessig, Zink und etwas Salzsäure in Tetraphenyläthan über (SAG.,

Ж. 12, 431). Geht bei gelindem Erwärmen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure in Äthylbenzhydryl-äther (S. 679) über (NEF, *A.* 298, 234). Gibt bei der Behandlung mit 9 Tln. Eisessig und 2 Tln. konz. Schwefelsäure 2 Mol.-Gew. Benzhydrylacetat (NEF, *A.* 298, 234). Gibt mit Acetylchlorid zwischen 100° und 170° ein Gemenge von Diphenyl-chlor-methan und Benzhydrylacetat (aber nicht β-Benzpinacolin) (AUG.). — Löst sich in wenig konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; aus der Lösung scheidet sich nach einigen Stunden ein rotbraunes Harz aus (STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* 34, 1963).

Ameisensäure-benzhydrylester, Benzhydrylformiat $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Diphenyl-brom-methan und Kaliumformiat in ameisensaurer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° (BACON, *Am.* 33, 88). — Öl. Kp_{10}: 159—160°.

Essigsäure-benzhydrylester, Benzhydrylacetat $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-brom-methan mit Kaliumacetat in Eisessig (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] 33, 340). Durch Behandlung von Diphenyl-brom-methan mit Bleiacetat in Eisessig (BODROUX, *Bl.* [3] 21, 290). Durch Kochen von Benzhydrol mit Eisessig (LINNEMANN, *A.* 133, 20). Aus Dibenzhydryläther durch Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure (NEF, *A.* 298, 234; STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* 34, 1965). — Krystalle (aus Eisessig) (VINCENT, *Bl.* [2] 35, 304). Rhombisch bipyramidal (FR., *Z. Kr.* 6, 303; *Groth, Ch. Kr.* 5, 100). F: 40° (Bo.), 41,5° (V.). Kp_{23}: 184° (NEF); Kp_{731}: 301—302° (L.). Leicht löslich in Eisessig (V.). — Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Bildung von Tetraphenyläthylen, Essigsäure, geringen Mengen Benzophenon und etwas Diphenylmethan (BACON, *Am.* 33, 90).

Isobuttersäure-benzhydrylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenyl-brom-methan und Kaliumisobutyrat in Isobuttersäure bei 150° (BACON, *Am.* 33, 88). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°. Kp_{15}: 185—187°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Bernsteinsäure-dibenzhydrylester $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Verschmelzen von Benzhydrol mit Bernsteinsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 23). — Schuppen (aus Alkohol). F: 141—142° (L.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol (L.). — Zerfällt bei der Destillation in Bernsteinsäure (L.) und Tetraphenyläthan (SAGUMENNY, *A.* 184, 178).

Acetessigsäure-benzhydrylester $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzhydrol und Acetessigester bei 150° (BACON, *Am.* 33, 80). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 56°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Unlöslich in Alkalicarbonaten, löslich in kalter Natronlauge. — Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine purpurrote Färbung. — Kupfersalz. Krystallpulver (aus Benzol). F: 174—176°.

4-Chlor-α-oxy-ditan, Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-benzhydrol $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-benzophenon in Alkohol mit Natriumamalgam (MONTAGNE, *R.* 26, 266). Durch Kochen von 4-Chlor-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (M., *R.* 27, 335). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62° (M., *R.* 26, 266).

4.4'-Dichlor-α-oxy-ditan, Bis-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dichlor-benzhydrol $C_{13}H_{10}OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dichlor-benzophenon in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam (MONTAGNE, *R.* 24, 114). In geringer Menge beim Kochen von 4.4'-Dichlor-benzophenon mit alkoh. Kalilauge und Zinkpulver (M., *R.* 24, 115). Aus 4.4'-Dichlor-benzophenon durch Zink und alkoh. Schwefelsäure, neben Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol (M., *R.* 25, 393). Beim Kochen von 4.4'-Dichlor-benzophenon mit Essigsäure und Zink (M., *R.* 24, 120). Neben 4.4'-Dichlor-benzophenon aus Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (M., *R.* 24, 118) oder beim Kochen mit Eisessig (M., *R.* 24, 119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (korr.) (M., *R.* 24, 115).

Acetat $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dichlor-benzhydrol mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig (MONTAGNE, *R.* 24, 117). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 43,5° (korr.). Leicht löslich.

4-Brom-α-oxy-ditan, Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-benzhydrol $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *R.* 27, 342). Bei der Reduktion von 4-Brom-benzophenon in Alkohol mit Natriumamalgam (M., *R.* 27, 342). Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (M., *R.* 27, 353). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63,5°.

4.4'-Dibrom-α-oxy-ditan, Bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dibrom-benzhydrol $C_{13}H_{10}OBr_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Kochen von Bis-[4-brom-phenyl]-brom-methan mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig; man verseift es mit

alkoh. Kalilauge (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 456). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 115° bis 116°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Ligroin. — Beim Erhitzen auf 250—300° entstehen *a.a.β.β*-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-äthan, 4.4'-Dibrom-benzophenon und andere Produkte. — Wird durch konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt.

Äthyl-[4.4'-dibrom-benzhydryl]-äther $C_{15}H_{14}OBr_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bis-[4-brom-phenyl]-brom-methan bei längerem Stehen mit Alkohol oder schneller bei der Einw. von Natriumäthylatlösung (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 461). Aus 4.4'-Dibrom-benzhydrol oder Bis-[4.4'-dibrom-benzhydryl]-äther mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (G.). — Öl. Kp_{16}: 228°. — Wird durch konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt.

Bis-[4.4'-dibrom-benzhydryl]-äther $C_{26}H_{18}OBr_4 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[4-brom-phenyl]-brom-methan mit Wasser und $CaCO_3$ im geschlossenen Rohr auf 120° (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 460). — Krystalle (aus Ligroin). F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin. — Wird durch konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt.

Essigsäure-[4.4'-dibrom-benzhydryl]-ester, [4.4'-Dibrom-benzhydryl]-acetat $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 4.4'-Dibrom-benzhydrol. — Nadeln (aus Ligroin). F: 70—72°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin; wird durch konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 457).

4-Jod-*a*-oxy-ditan, Phenyl-[4-jod-phenyl]-carbinol, 4-Jod-benzhydrol $C_{13}H_{11}OI = C_6H_4I \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Jod-benzaldehyd mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch kalte verd. Schwefelsäure (ULLMANN, MEYER, *A.* **332**, 78; WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3453). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70° (W., B.), 71° (U., M.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (U., M.). — Gibt mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig p-Jod-benzophenon (W., B.).

***a*-Sulfhydryl-ditan, Thiobenzhydrol, Benzhydrylmercaptan** $C_{13}H_{12}S = (C_6H_5)_2CH \cdot SH$. *B.* Neben Dibenzhydryldisulfid (s. u.) bei der Einw. von P_2S_5 auf Benzhydrol (ENGLER, *B.* **11**, 926). Beim Kochen von Thioglykolsäure-S-[thiocarbonsäure-S-benzhydrylester] (s. u.) oder von Dithiokohlensäure-S.S-dibenzylhydrylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BILLMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 325, 327). — In freiem Zustande nicht bekannt. — Gibt in Alkohol bei der Oxydation mit Jodlösung Dibenzhydryldisulfid (B.). — $Hg(C_{13}H_{11}S)_2$. Weißer Niederschlag (E.)

Dithiokohlensäure-S.S-dibenzhydrylester $C_{27}H_{22}OS_2 = [(C_6H_5)_2CH \cdot S]_2CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diphenyl-brom-methan und 1 Mol.-Gew. äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in siedendem Benzol (BILLMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 326). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 135,8°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Toluol und Chloroform, leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, sehr wenig in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzin und Wasser. — Gibt mit alkoh. Natronlauge Thiobenzhydrol und Na_2CO_3.

Thioglykolsäure-S-[thiocarbonsäure-S-benzhydrylester] $C_{16}H_{14}O_3S_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 9 g Äthylxanthogenessigsäure (Bd. III, S. 251) mit 13,8 g Diphenyl-brom-methan in 35 ccm Benzol auf dem Wasserbad (BILLMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 323). — Krystalle. F: 130,6°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther und heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzin. — Gibt mit alkoh. Natronlauge Thiobenzhydrol, thioglykolsaures Natrium und Na_2CO_3.

Dibenzhydryldisulfid $C_{26}H_{22}S_2 = [(C_6H_5)_2CH \cdot S-]_2$. Molekulargewicht: MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 186. — *B.* Bei der Einw. von KSH in Alkohol auf Diphenyl-chlor-methan (ENGLER, *B.* **11**, 925) oder auf Benzophenonchlorid (BEHR, *B.* **5**, 970; E., *B.* **11**, 923, 924). Neben anderen Produkten beim Eintragen von P_2S_5 in geschmolzenes Benzhydrol (E., *B.*, **11**, 925). Durch Oxydation von Thiobenzhydrol (s. o.) mit Jod (BILLMANN, *C.* **1907** II, 1780; *A.* **364**, 328). Bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf Benzophenon (E., *B.* **11**, 922). Beim Erwärmen von Benzophenon mit P_2S_5 auf 100° (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **49**, 479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (E., *B.* **11**, 922), 152° (J., R.; BI.), 152—153° (BE.). Löslich in heißem Alkohol (E., *B.* **11**, 922), leicht löslich in CS_2 (BE.). — Zerfällt beim Destillieren in Diphenylmethan, Thiobenzophenon und Schwefel, als Nebenprodukte entstehen etwas Tetraphenyläthylen und H_2S (WUYTS, *B.* **36**, 864; vgl. BE.; M., K., *A.* **337**, 192). Gibt in siedender alkoh. Lösung mit Kupfer Tetraphenyläthan (E., *B.* **11**, 926; vgl. M., K.). Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Benzophenon (E., *B.* **11**, 925).

4. ***2¹-Oxy-2-methyl-diphenyl, o-Phenyl-benzylalkohol, o-Xenylcarbinol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des o-Phenyl-benzaldehyds in wäßr.

Alkohol mit Natriumamalgam (FANTO, *M.* **19**, 591). — Öl. Kp_8: 181°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Dickliches, geruchloses Öl. Kp_{26}: 182°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (F., *M.* **19**, 591).

5. ***2-Oxy-3-methyl-diphenyl*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

5-Nitroso-2-oxy-3-methyl-diphenyl $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot NO$ ist desmotrop mit 2-Methyl-6-phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) $C_6H_5\cdot C_6H_2(CH_3)(:O):N\cdot OH$, Syst. No. 675.

6. ***3¹-Oxy-3-methyl-diphenyl, m-Phenyl-benzylalkohol, m-Xenylcarbinol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man kocht die aus 3-Methyl-diphenyl erhältliche Verbindung $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$ (s. Bd. V, S. 597) mit methylalkoholischer Kalilauge und behandelt den erhaltenen Methyläther (s. u.) in CS_2 mit trocknem Jodwasserstoff (ADAM, *A. ch.* [6] **15**, 245). — Sirup, der an trockner Luft allmählich krystallinisch erstarrt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroin.

Methyläther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Tl. $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$ mit 6 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. Kaliumhydroxyd (ADAM, *A. ch.* [6] **15**, 244). — Sirup. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Äthyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$ mit alkoh. Kalilauge (ADAM, *A. ch.* [6] **15**, 243). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther.

7. ***4'-Oxy-4-methyl-diphenyl*** $C_{13}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von p-Toluoldiazoniumsalzlösung mit Phenol und Zersetzen der so erhaltenen Phenollösung, neben Phenyl-p-tolyl-äther (HIRSCH, D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 52). — F: 155°. Kp: 330°.

8. Derivat eines ***Oxymethyl-diphenyls*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ ***mit unbekannter Stellung der Oxymethyl-Gruppe.***

[4-Nitro-phenyl]-benzylalkohol $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Behandeln eines Gemenges aus p-Nitro-isodiazobenzol-natrium (Syst. No. 2193) und Benzylalkohol mit Eisessig oder Acetylchlorid; man verseift das Acetat mit alkoh. Kalilauge (KÜHLING, *B.* **28**, 527). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther, unlöslich in Ligroin.

9. ***4-Oxy-1-propenyl-naphthalin, α-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-α-propylen, 4-Propenyl-naphthol-(1)*** $C_{13}H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Methyläther $C_{14}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) wird 18 Stdn. lang mit 3 Tln. Propionsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumpropionat auf 180° erhitzt (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 814). — Nelkenartig riechendes Öl. Kp_9: 170—171°. — **Pikrat** $C_{14}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 120°.

Äthyläther $C_{15}H_{16}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (R., *Bl.* [3] **17**, 815). — Kp_9: 177—178°. — **Pikrat** $C_{15}H_{16}O + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 137—138°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

1. ***2-Oxy-dibenzyl, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des 2-Phenyl-cumarons (O = 1) mit Natrium und Alkohol (STOERMER, *B.* **36**, 3982; ST., KIPPE, *B.* **36**, 4007). Durch Kochen des 2-Methoxy-dibenzyls mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, ROST, SZABRAŃSKI, *B.* **38**, 943). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81° (v. Ko., R., Sz.), 83,5° (ST., *B.* **36**, 3982). Läßt sich aus der alkal. Lösung quantitativ durch Äther ausziehen (ST., KI.).

Methyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine heiße alkoh. Lösung des 2-Methoxy-stilbens (v. Ko., R., Sz., *B.* **38**, 943). — Öl. Kp: 295°.

2-[Carboxymethoxy]-dibenzyl, α-Phenyl-β-[2-carboxymethoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 2-Oxy-dibenzyl mit Bromessigester und einer alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade und verseift den erhaltenen Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. Ko., R., Sz., *B.* **38**, 944). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°.

α.α'-Dibrom-2-acetoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[2-acetoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf

2-Acetoxy-stilben in CS_2 (v. Ko., TAMBOR, *B.* **42**, 826). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylatlösung 2-Phenyl-cumaron (0 = 1).

a.a'-**Dibrom-2-[carboxymethoxy]-dibenzyl,** *a.β*-**Dibrom-*a*-phenyl-*β*-[2-carboxymethoxy-phenyl]-äthan** $C_{16}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[Carboxymethoxy]-stilben in Chloroform durch Brom (v. Ko., TAMBOR, *B.* **42**, 827). — Nadeln (aus Chloroform). F: 188° (Zers.).

2. ***4-Oxy-dibenzyl, a-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen seines Methyläthers (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 200° (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4009). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Läßt sich der natronalkalischen Lösung durch Äther entziehen.

Methyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von 30 g p-Methoxy-*a*-phenyl-zimtsänre-nitril in 600 ccm absol. Alkohol mit 70 g Natrium (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2865). — Blättchen (aus Alkohol). F: 61°.

a.a'-**Dibrom-4-oxy-dibenzyl,** *a.β*-**Dibrom-*a*-phenyl-*β*-[4-oxy-phenyl]-äthan** $C_{14}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-stilben mit der berechneten Menge Brom in Äther bei —15° im Dunkeln (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 120). — Krystallpulver. F: 161° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Benzin; leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Gibt mit wäßr. Aceton die Verbindung $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:C_6H_4:O$ (Syst. No. 653). Liefert in Aceton mit Zinnchlorürlösnng 4-Oxy-stilben.

Methyläther $C_{15}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-stilben und Brom in Äther (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 176) oder Chloroform (ERLENMEYER, LATTERMANN, *A.* **333**, 270). — Nadeln (aus Eisessig). F: 177° (v. WA., WE.). — Gibt das Brom beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht ab (E., L.).

Acetat $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus *a.a'*-Dibrom-4-oxy-dibenzyl und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

4'-Chlor-*a.a'*-dibrom-4-methoxy-dibenzyl, *a.β*-**Dibrom-*a*-[4-chlor-phenyl]-*β*-[4-methoxy-phenyl]-äthan** $C_{15}H_{13}OClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-methoxy-stilben in Äther durch Brom (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 197). — Nädelchen. — Wird durch siedenden Eisessig zersetzt.

3.5.*a.a'*-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl, *a.β*-**Dibrom-*a*-phenyl-*β*-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan** $C_{14}H_{10}OBr_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-stilben in heißem Eisessig durch Zngabe eines Überschusses von Brom (auf je 1 g Oxystilben 1 ccm Brom) (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 113). — Nadeln (ans Eisessig). F: 201° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Gibt mit wäßr. Aceton die Verbindung $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:C_6H_2Br_2:O$ (Syst. No. 653). Liefert in Aceton mit Zinnchlorürlösung 3.5-Dibrom-4-oxy-stilben. Geht beim Schütteln mit Natriumacetat in Eisessig in 3.5.*a'*-Tribrom-4-oxy-*a*-acetoxy-dibenzyl über. Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 3.5.*a.a'*-Tetrabrom-4-acetoxy-dibenzyl (s. u.).

Acetat $C_{16}H_{12}O_2Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 3.5.*a.a'*-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 114). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

3. ***a-Oxy-dibenzyl, a-Oxy-a.β-diphenyl-äthan, Phenylbenzylcarbinol*** (Toluylenhydrat) $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmagnesiumbromid und Benzaldehyd (HELL, *B.* **37**, 456; BACON, *C.* **1906** II, 794). Bei der Reduktion von Desoxybenzoin (Syst. No. 653) in siedendem Alkohol mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 62). Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150° (LI., SCH., *A.* **155**, 63). Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit Natrinmäthylat auf 170°, neben Stilben (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 604). Bei der Reduktion von Benzoin (Syst. No. 752) in heißer alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (GOLDENBERG, *A.* **174**, 332; SAGUMENNY, **Ж.** **7**, 46). Beim 6-stdg. Kochen von Benzoin mit 60%/iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1987). Aus dem salzsauren *a.β*-Diphenyl-äthylamin (Syst. No. 1734) in Wasser durch Natriumnitrit (LEUCKART, JANSSEN, *B.* **22**, 1410). Man setzt salzsaures *a.β*-Diphenyl-äthylamin in Wasser mit Silbernitrit um, filtriert und erwärmt das Filtrat (PURGOTTI, *G.* **23** II, 228). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Essigsäure). F: 62° (LI., SCH.), 66—67° (H.), 67—68° (B.). Kp_{10}: 167—170° (B.). 1 Tl. löst sich in 1600 Tln. siedendem Wasser (SAGUMENNY, **Ж.** **4**, 354). 1 Tl. 94%/iger Alkohol

löst bei 7° 4,2 Tle. (Li., Sch.). Äußerst leicht löslich in Äther (Li., Sch.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Wasser in Stilben über (Su., *Soc.* **67**, 605). Wird von Salpetersäure (D: 1,3) zu Desoxybenzoin oxydiert (Li., Sch.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 180° Dibenzyl (G., *A.* **174**, 336). Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 170° oder bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure und 4 Tle. Wasser) in Wasser und Stilben gespalten (Li., Sch.).

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und α-Oxy-dibenzyl (Limpricht, Schwanert, *A.* **155**, 65). — Dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bleibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck größtenteils unverändert, in geringer Menge entstehen hierbei Essigsäure und Stilben.

α'-Nitro-α-methoxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 130—131°, β-Nitro-α-methoxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 130—131° $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 97—98° (unter intermediärer Bildung von α-Nitro-stilben), wenn man $\alpha.\beta$-Dinitro-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 235—236° (Bd. V, S. 604) oder $\alpha.\beta$-Dinitro-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 150—151° (Bd. V, S. 604) in Methylalkohol mit einem Überschuß von Natriummethylat behandelt, die Lösung auf Eis gießt und mineralsäurefreie Kohlensäure einleitet oder das fixe Alkali mit Ammoniumchlorid abstumpft und das Ammoniak durch einen Luftstrom verjagt; man trennt die Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, in welchem das niedriger schmelzende leichter löslich ist (Meisenheimer, Heim, *A.* **355**, 275). Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des bei 97—98° schmelzenden Stereoisomeren (s. u.) in Alkalien (M., H.). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 130—131°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Die Lösung in trocknem Benzol gibt beim Einleiten von Ammoniak keine Fällung. Löst sich in fein verteiltem Zustande leicht in Alkalien, schwieriger in Soda; wird aus diesen Lösungen durch CO_2 oder Essigsäure im wesentlichen unverändert gefällt, nur spurenweise tritt Spaltung in Methylalkohol und α-Nitro-stilben ein; letzteres wird zum Hauptprodukt beim Ansäuern mit starker Salzsäure in der Wärme. Wird durch halbstündiges Kochen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert; läßt man aber das Lösungsmittel wegkochen und steigert gleichzeitig die Temperatur auf 150°, so erhält man das Kaliumsalz des Benzyl-dimethylacetaloxims $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_5$.

α'-Nitro-α-methoxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 97—98°, β-Nitro-α-methoxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 97—98° $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei dem β-Nitro-α-methoxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 130—131°. — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). F: 97—98°; die Lösung in trocknem Benzol gibt beim Einleiten von Ammoniak keine Fällung; in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 130—131°; löst sich in Alkalien, schwieriger in Sodalösung; durch Kohlensäure wird aber aus den Lösungen nicht das β-Nitro-α-methoxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 97—98° unverändert gefällt, sondern das bei 130° bis 131° schmelzende Stereoisomere erhalten (M., H., *A.* **355**, 277).

α'-Nitro-α-äthoxy-dibenzyl, β-Nitro-α-äthoxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Nitro-stilben und äthylalkoholischer Kalilauge (Meisenheimer, Heim, *A.* **355**, 277). — Farblose Nadeln. F: 92°. Ziemlich löslich.

4. ***α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen seines Methyläthers (s. u.) mit alkoh. Kalilauge unter Druck auf 200° (Stoermer, Kippe, *B.* **36**, 4009). Neben viel α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan aus Styrol und Phenol beim Stehen mit Eisessig-Schwefelsäure (St., Ki.; vgl. Königs, *B.* **23**, 3145; Kö., Carl, *B.* **24**, 3894) oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (St., Ki.). — Öl. Kp_{12}: 177—178°; D^{20}: 1,0778; n_D: 1,5868; löslich in verd. Natronlauge (St., Ki.). — Natriumsalz. Öl. In Äther löslich (St., Ki.).

Methyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion des α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylens mit Natrium und Alkohol (St., Ki., *B.* **36**, 4008). — Krystalle. F: 26°. Kp_{11}: 160—161°.

$\alpha.\beta$-Dichlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{15}H_{14}OCl_2 = C_6H_5\cdot CCl(CH_2Cl)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen und Chlor in CS_2 unter Kühlung (St., Simon, *B.* **37**, 4165). — Würfel. F: 90°.

$\alpha.\beta$-Dibrom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_2Br)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthylen und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (St., Ki., *B.* **36**, 4003). — Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 83°. Unbeständig.

5. ***α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthane*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

a) Rechtsdrehendes α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt inakt. α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan mit l-Menthylcarbimid auf 100° und dann auf 130°, krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Petroläther um, reinigt den sich ausscheidenden N-l-Menthyl-carbamidsäureester des rechtsdrehenden α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthans (Syst. No. 1594) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther und verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (Pickard, Littlebury, *Soc.* **89**, 469). — Fedrige Krystalle oder Nadeln (aus Petroläther). F: 64°. $[\alpha]_D$: + 7,78° (0,9897 g in 20 ccm Benzol); $[\alpha]_D$: + 6,54° (1,1162 g in 20 ccm Chloroform).

b) Inaktives α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan (Stoermer, Kippe, *B.* **36**, 4012) bei 2-tägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Styrol mit 1 Mol.-Gew. Phenol in einem Gemisch aus 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig (Königs, *B.* **23**, 3145; Königs, Carl, **24**, 3894; Pickard, Littlebury, *Soc.* **89**, 468). Neben α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan beim Erhitzen von Styrol und Phenol mit Jodwasserstoffsäure (St., Ki.). Entsteht auch beim Kochen von α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (unter intermediärer Bildung von Phenol und Styrol) (St., Ki.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58° (Kö., C.). Kp_{20}: 200° (P., L.). Löslich in verd. Natronlauge (Kö.; St., Ki.). — Läßt sich mit Hilfe von l-Menthylcarbimid in die optisch aktiven Komponenten spalten (P., L.). — Läßt sich durch Kochen mit Methyljodid und methylalkoh. Kalilauge in den öligen Methyläther überführen, der durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure zu p-Methoxybenzophenon oxydiert wird (Kö., C.). — Natriumsalz. Nadeln (Kö.). Schwer löslich in konz. Natronlauge (St., Ki.).

6. ***α-Oxy-α.α-diphenyl-äthan, Methyl-diphenyl-carbinol*** $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man setzt trocknes, in Äther suspendiertes Kaliumacetat mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (Bayer & Co., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720). Aus Essigsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid (Masson, *C. r.* **135**, 533). Aus Acetophenon und Phenylmagnesiumbromid (Tiffeneau, *A. ch.* [8] **10**, 359). Aus Benzophenon in wasserfreiem Benzol durch Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (Klages, *B.* **35**, 2646). — Prismen (aus Äther). F: 80—81° (T.), 81° (K.; M.). Siedet unter 20 mm Druck bei 175—180° und spaltet dabei teilweise Wasser ab (T.). Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Ligroin (K.). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck α.α-Diphenyl-äthylen (M.; T.). Wird durch Zinkstaub und Eisessig-Jodwasserstoff zu α.α-Diphenyl-äthan reduziert (Klages, Heilmann, *B.* **37**, 1450).

β-Chlor-α-oxy-α.α-diphenyl-äthan $C_{14}H_{13}OCl = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Chloressigester (Klages, Kessler, *B.* **39**, 1754). — Krystalle (aus Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. Die Dämpfe reizen die Augenschleimhaut.

β-Nitro-α-oxy-α.α-diphenyl-äthan $C_{14}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. Konowalow, Jatzewitsch, Ж. **37**, 546; *C.* **1905** II, 825. — *B.* Wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man zu der gut gekühlten Lösung von 1 Tl. α.α-Diphenyläthan in 10 Tln. Eisessig 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) fügt, das Gemisch 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen läßt und dann 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt (Anschütz, Romig, *B.* **18**, 664; *A.* **233**, 331; K., J.). Beim Kochen von α.α-Diphenyl-äthan mit verd. Salpetersäure (D: 1,075) (K., J.) — Farblose Prismen (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (Hintze, *Z. Kr.* **13**, 603; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 117). F: 106—107° (A., R.), 107—108° (K., J.). Leicht löslich in Äther, heißem Eisessig, löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (K., J.). — Wird durch Chromsäure in siedendem Eisessig zu Benzophenon oxydiert (A., R., *A.* **233**, 332). Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH Benzophenon und KNO_2 (A., R., *A.* **233**, 334). Geht bei der Einw. von Natriumäthylat in Benzophenon über (K., J.). Gibt mit Acetylchlorid β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen[1]) (A., R., *A.* **233**, 332; K., J.).

β-Nitro-α-äthoxy-α.α-diphenyl-äthan $C_{16}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Man läßt auf das bei der Nitrierung des α.α-Diphenyl-äthans mit siedender HNO_3 (D: 1,075) neben β-Nitro-α-oxy-α.α-diphenyl-äthan entstehende β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen[1]) alkoh. Natriumäthylat einwirken und zerlegt das hierbei erhaltene Natriumsalz mit CO_2 (Konowalow, Jatzewitsch, Ж. **37**, 545; *C.* **1905** II, 825). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 91—92°. Leicht löslich in Äther und heißem Eisessig; löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig; schwer löslich in Petroläther.

---

[1]) Siehe am Schluß dieses Bandes Berichtigung zu Bd. V, S. 640.

7. ***4'-Oxy-2-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-o-tolyl-methan, 4-o-Tolubenzyl-phenol*** $C_{14}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

5-Nitro-4'-oxy-2-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan durch Verkochen der mit Alkohol versetzten wäßr. Lösung (GATTERMANN, *B.* **26**, 1854; vgl. G., KOPPERT, *B.* **26**, 2811). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 117° (G., *B.* **26**, 1854).

8. ***a-Oxy-4-methyl-diphenylmethan, Phenyl-p-tolyl-carbinol, 4-Methyl-benzhydrol*** $C_{14}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-p-tolyl-keton in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 265). Durch Kochen des Phenyl-p-tolyl-ketons mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *R.* **27**, 354). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduktion von Phenyl-p-tolyl-keton (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52—53° (E. F., O. F.).

9. ***2 oder 3-Benzyl-p-kresol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und p-Kresol mit Zink (PATERNÒ, MAZZARA, *G.* **8**, 303). — Flüssig. Kp_{40}: 240°.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-p-kresol und Acetylchlorid (P., M., *G.* **8**, 304). — Flüssig. Kp_{40}: 245°.

[Benzyl-p-kresoxy]-essigsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl-p-kresol, Chloressigsäure und Kalilauge (M., *G.* **11**, 438). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 109—111°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther.

α-[Benzyl-p-kresoxy]-propionsäure $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl-p-kresol, Kalilauge und α-chlor-propionsaurem Kalium (M., *G.* **12**, 264). — Krystalle (aus Wasser). F: 115°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{17}H_{17}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. Erweicht in kochendem Wasser.

10. ***eso-Benzyl-m-kresol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 50 g m-Kresol, 50 g Benzylalkohol und 120 g $ZnCl_2$ (VENTURI, *G.* **31** I, 472). — Nadeln (aus Benzol). F: 93—93,5°. Kp_{30}: 240°.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-m-kresol und überschüssigem Acetylchlorid (VENTURI, *G.* **31** I, 473). — Tafeln (aus Petroläther). F: 46,5°.

11. ***Tolubenzylphenol, Xylylphenol*** $C_{14}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit einem ω-Chlor-xylol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2Cl$ (dargestellt durch Chlorieren eines aus einem Handelsxylol gewonnenen Xylols vom Siedepunkt 136—139°) und Zinkpulver (MAZZARA, *G.* **9**, 422). — Flüssig. Kp_{8-10}: 250—255°. — Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Xylylphenol und Acetylchlorid (M., *G.* **9**, 423). — Flüssig. Kp_9: 250°.

12. ***a-Oxy-a-p-diphenylyl-äthan, a-Oxy-a-p-xenyl-äthan, Methyl-p-xenyl-carbinol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 4535. — *B.* Beim Behandeln von p-Acetyl-diphenyl $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (ADAM, *Bl.* [2] **49**, 101). — F: 85—86°; nicht destillierbar; sehr leicht löslich in Alkohol (A.).

13. ***Verbindung*** $C_{14}H_{14}O = C_{14}H_{13}\cdot OH$ aus 3-Phenyl-cumaran s. bei diesem, Syst. No. 2370.

4. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$.

1. ***a-Oxy-a.γ-diphenyl-propan, a.γ-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von ω-Benzyl-acetophenon, die auf Wasser (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1008) oder Natriumdicarbonatlösung (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **39**, 3049) geschichtet wird. Bei der Reduktion von Benzalacetophenon in schwach schwefelsaurer alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 325). — Dickes Öl. Kp: 330—332° (HA., HÜ.); Kp_{70}: 240° (P., ST.); Kp_{12}: 192—194° (D., K.). — Liefert beim Behandeln mit trocknem HCl unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade α-Chlor-α.γ-diphenyl-propan (D., K.). Geht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure in α.γ-Diphenyl-α-propylen über (D., K.).

2. ***β-Oxy-a.γ-diphenyl-propan, Dibenzylcarbinol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Dibenzylketon, die auf eine Natriumbicarbonatlösung geschichtet wird (BOGDANOWSKA, *B.*

25, 1272; DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **39**, 3050 Anm. 1). Man gibt zu einer wäßr. Lösung von salzsaurem Dibenzylcarbinamin $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$ eine Lösung von $NaNO_2$ und erwärmt auf dem Wasserbade (NOYES, *Am.* 14, 229). — Dickes Öl. Kp_{13}: 187—189° (D., K.); Kp: 327° (B.); siedet zwischen 320° nnd 325° unter Zersetzung (?) (N.). $D^{18,5}$: 1,0619 (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Dibenzylketon (B.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Dibenzylmethan neben phosphorhaltigen Produkten (B.). Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder beim Behandeln mit PCl_5 in Ligroin entsteht ein Chlorid, das beim Erwärmen mit Diäthylamin oder Pyridin α.γ-Diphenyl-α-propylen liefert (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **39**, 3050). Dibenzylcarbinol liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 265° neben viel Harz Dibenzylmethan und einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{22}$ (Bd. V, S. 755) (B.; vgl. dazu WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 211).

β-Sulfhydryl-α.γ-bis-[4-nitro-phenyl]-propan, Bis-[4-nitro-benzyl]-carbinthiol $C_{15}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel besitzt, s. bei Bis-[4-nitro-benzyl]-keton, Syst. No. 653.

3. ***β-Oxy-α.β-diphenyl-propan, Methyl-phenyl-benzyl-carbinol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Acetophenon und Benzylmagnesiumbromid (HELL, *B.* 37, 457). Aus äquimolekularen Mengen Desoxybenzoin und Methylmagnesiumjodid (KLAGES, HEILMANN, *B.* 37, 1448). — Krystalle (aus Ligroin). F: 50—51°; Kp_{15}: 175°; destilliert auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung (HELL). — Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in α-Methyl-stilben über (HELL). Gibt beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid α-Methyl-stilben (K., HEIL.).

4. ***α-Oxy-α.β-diphenyl-propan, α.β-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Hydratropaaldehyd $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ und Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 353). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Methyl-phenyl-äthylenoxyd $C_6H_5\cdot C(CH_3)$—CH_2 (—O—) (T., *C. r.* **140**, 1460; *A. ch.* [8] **10**, 192). — Kp_{19}: 180—182° (T., *A. ch.* [8] **10**, 353); Kp_{20}: 195—200°; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 290—300° unter Abspaltung von Wasser (T., *C. r.* **140**, 1460; *A. ch.* [8] **10**, 192).

5. ***γ-Oxy-α.β-diphenyl-propan, β.γ-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man setzt salzsaures γ-Amino-α.β-diphenyl-propan in Wasser mit $AgNO_2$ um, filtriert und kocht das Filtrat (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2863). — Öl. Kp: 300—302°.

6. ***β-Oxy-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, β-Phenyl-α-p-tolyl-äthylalkohol, p-Tolyl-benzyl-carbinol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von p-Tolyl-benzyl-keton mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Nadeln. F: 66°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Wasser und 4-Methyl-stilben (Bd. V, S. 644).

7. ***α-Oxy-α.α-diphenyl-propan, α.α-Diphenyl-propylalkohol, Äthyl-diphenyl-carbinol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäureester und Phenylmagnesiumbromid (MASSON, *C. r.* 135, 533). Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzophenon und Äthyljodid in Benzol (SCHOROIGIN, *B.* 41, 2715). Durch Einw. von Natrium und Quecksilberdiäthyl auf Benzophenon in Äther in einer Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre (SCH., *B.* **41**, 2719). Aus Benzophenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (HELL, BAUER, *B.* **37**, 231; KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1450. — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92° (M.), 94—95° (HELL, B.). Kp_{17}: 175—180° (SCH.); Kp_{14}: 171—173° (korr.) (GRIGNARD, *Bl.* [3] **31**, 756). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (M.) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (HELL, B.) α.α-Diphenyl-α-propylen.

Äthyläther $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt α.α-Diphenylpropan mit Salpetersäure (D: 1,075) und läßt auf das ölige Reaktionsprodukt alkoh. Natriumäthylatlösung einwirken; dabei scheidet sich das Natriumsalz des β-Nitro-α-äthoxy-α.α-diphenyl-propans (S. 688) ab; das zurückbleibende Öl, welches den Äthyläther des α-Oxy-α.α-diphenyl-propans und eine tert. Nitroverbindung enthält, unterwirft man der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, wobei die tert. Nitroverbindung in ein Amin [Krystalle; das salzsaure Salz bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 206—208°] übergeht; nach Entfernung des tert. Amins krystallisiert aus dem Öl der Äthyläther des α-Oxy-α.α-diphenyl-propans (KONOWALOW, DOBROWOLSKI, Ж. **37**, 555; *C.* **1905 II**, 826). — Krystalle. F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Äther und in Petroläther.

β-Nitro-α-äthoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{17}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt α.α-Diphenyl-propan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf dem Wasserbade, behandelt das hierbei entstehende gelbe Öl (vgl. den vorangehenden Artikel) mit Natriumäthylat und zerlegt das erhaltene Natriumsalz mit CO_2 (KONOWALOW, DOBROWOLSKI, Ж. 37, 554; *C.* 1905 II, 826). — Gelbliche Prismen. F: 103—104°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol.

8. ***β-Oxy-α.α-diphenyl-propan, Methyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot OH$.

α-Chlor-β-oxy-α.α-diphenyl-propan, Methyl-[α-chlor-benzhydryl]-carbinol $C_{15}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln des Diphenyl-propylenoxyds $(C_6H_5)_2C$—$CH \cdot CH_3$ (mit Brücke $\cdot O \cdot$) mit konz. Salzsäure (STOERMER, *B.* 39, 2301). — Öl. — Regeneriert beim Kochen mit Kalilauge Diphenyl-propylenoxyd.

9. ***α-Oxy-α-phenyl-α-p-tolyl-äthan, α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylalkohol, Methyl-phenyl-p-tolyl-carbinol*** $C_{15}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 360). — Flüssig. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylen.

10. ***α-Phenyl-α-oxytolyl-äthan (aus o-Kresol)*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Styrol und o-Kresol in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3895). — Sirup. Ist nicht unzersetzt flüchtig. — Gibt beim Kochen mit CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge einen zwischen 300° und 310° siedenden Methyläther, der durch Braunstein und verd. Schwefelsäure zu Methoxy-methylbenzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 752) oxydiert wird.

11. ***α-Phenyl-α-oxytolyl-äthan (aus m-Kresol)*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Styrol und m-Kresol in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3898). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°. Ist nicht unzersetzt flüchtig. Meist leicht löslich, weniger löslich in leicht flüchtigem Ligroin.

Methyläther $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-α-oxytolyl-äthan mit CH_3I und methylalkoh. Kalilauge (K., C., *B.* 24, 3899). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 63°.

12. ***α-Oxy-2.4-dimethyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol, 2.4-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzophenon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 472). — Krystalle. F: 57°; Kp_{744}: 330,8° (korr.) (E., *J. pr.* [2] 35, 472). — Liefert beim Kochen β-Methylanthracen (E., *J. pr.* [2] 41, 3).

13. ***α-Oxy-2.5-dimethyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol, 2.5-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzophenon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 475). — Prismen (aus Alkohol). Trigonal (MEIGEN, *Z. Kr.* 31, 221; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 124). F: 88° (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol (E.).

14. ***α-Oxy-3.4-dimethyl-diphenylmethan, Phenyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol, 3.4-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzophenon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 469). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{744}: 336° (korr.).

15. ***α-Oxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, Di-p-tolyl-carbinol, 4.4'-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dimethyl-benzophenon in Alkohol mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (W.), 61—61,5° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig (W.).

5. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O$.

1. ***α-Oxy-α.γ-diphenyl-butan, α.γ-Diphenyl-butylalkohol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$.

β.δ-Dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan $C_{17}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* 355, 264). — *B.* Man gibt zu einer 25° warmen methylalkoholischen Lösung von ω-Nitro-styrol eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat, leitet nach 40-stdg. Stehen CO_2 ein, fügt Wasser hinzu und leitet nochmals CO_2 bis zur Sättigung ein (M., H.,

B. **38**, 471). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 151—152°; schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Methylalkohol, Alkohol und Äther, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Äthylenbromid (M., H., *B.* **38**, 471). — Entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung erst nach einiger Zeit (M., H., *B.* **38**, 471). Gibt in methylalkoholischer Kalilauge (6 Mol.-Gew. KOH) mit 2%igem Bromwasser (etwa 8 At.-Gew. Brom) unter Kühlung β.δ.δ-Tribrom-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan (M., H., *B.* **38**, 473; *A.* **355**, 265) und ein x.x-Dibrom-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan (M., H., *A.* **355**, 267). Wird durch konz. methylalkoholische Kalilauge unter Bildung von 1 Mol. Benzoesäure und harzigen Produkten gespalten (M., H., *A.* **355**, 262). — $Na_2C_{17}H_{16}O_5N_2 + 2\,CH_3\cdot OH$. Farblose, sehr veränderliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., H., *A.* **355**, 264).

β.δ-Dinitro-α-äthoxy-α.γ-diphenyl-butan $C_{18}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man gibt zu einer 25° warmen alkoh. Lösung von ω-Nitro-styrol eine alkoh. Natriumäthylatlösung, leitet nach 40-stdg. Stehen CO_2 ein, verdünnt mit Wasser und sättigt dann mit CO_2 (MEISENHEIMER, HEIM, *B.* **38**, 472). — Farblose Nadeln. F: 156°.

x.x-Dibrom-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan $C_{17}H_{16}O_5N_2Br_2$. *B.* Neben β.δ.δ-Tribrom-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan aus β.δ-Dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan in methylalkoholischer Kalilauge mit Bromwasser (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 267). — Prismen (aus Aceton). F: 186° (Zers.).

β.δ.δ-Tribrom-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan $C_{17}H_{15}O_5N_2Br_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CBr(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus β.δ-Dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan in Methylalkohol durch aufeinander folgendes Hinzufügen von 27%iger methylalkoholischer Kalilauge (6 Mol.-Gew. KOH) und 2%igem Bromwasser (etwa 8 At.-Gew. Brom) (MEISENHEIMER, HEIM, *B.* **38**, 473). — Farblose Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 185° zu einer klaren farblosen Schmelze, die nur langsam Gasblasen entwickelt und sich erst nachher braun färbt (M., H., *A.* **355**, 266). Schwer löslich in Methylalkohol und Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol (M., H., *B.* **38**, 473). — Macht in Aceton aus wäßr. KI-Lösung Jod frei (M., H., *B.* **38**, 473; *A.* **355**, 266). Ist gegen Alkalien sehr unbeständig und wird durch diese in bromärmere Produkte übergeführt (M., H., *B.* **38**, 473).

2. ***β-Oxy-α.β-diphenyl-butan, Äthyl-phenyl-benzyl-carbinol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Desoxybenzoin und Äthylmagnesiumjodid in Äther (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1452). — Dickes Öl. Kp_{14}: 179°. — Gibt mit Thionylchlorid das entsprechende ölige Chlorid, das mit Pyridin α.β-Diphenyl-α-butylen liefert.

3. ***β-Oxy-α-phenyl-β-[4-äthyl-phenyl]-äthan, Benzyl-[4-äthyl-phenyl]-carbinol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Äthyl-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$ mit alkoh. Kalilauge auf 150—160° (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1681). — Flüssig. Siedet oberhalb 350°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 4-Äthyl-stilben und Wasser.

4. ***α-Oxy-α.β-di-p-tolyl-äthan, α.β-Di-p-tolyl-äthylalkohol*** $C_{16}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin mit Alkohol und Natriumamalgam (BUTTENBERG, *A.* **279**, 336). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°.

5. ***α-Oxy-α.α-diphenyl-butan, α.α-Diphenyl-butylalkohol, Propyl-diphenyl-carbinol*** $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Buttersäureester und Phenylmagnesiumbromid (MASSON, *C. r.* **135**, 534). Aus Benzophenon und Propylmagnesiumbromid (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1451). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65°; Kp_{10}: 162—163° (K., H.); siedet unter 15 mm Druck gegen 185° (M.). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck α.α-Diphenyl-α-butylen (M.). Wird durch Zinkstaub und Eisessig-Jodwasserstoff oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° zu α.α-Diphenyl-butan reduziert (K., H.).

6. ***β-Oxy-β-methyl-α.α-diphenyl-propan, Dimethyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

α-Chlor-β-oxy-β-methyl-α.α-diphenyl-propan $C_{16}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei 3-tägigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Acetonchloroform (Bd. I, S. 382) mit 5—6 Mol.-Gew. Benzol und 2 Mol.-Gew. $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] **37**, 366). — Öl. Kp: 239°.

7. ***α-Oxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, 2.4.6-Trimethyl-benzhydrol*** $C_{16}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$.

B. Beim Behandeln einer Lösung von Benzoylmesitylen $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ in wasserhaltigem Alkohol mit Natriumamalgam (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 209). — Prismen. F: 34°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ usw. — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylmesitylen oxydiert. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht der Äther $(C_{16}H_{17})_2O$ (s. u.).

Äthyläther $C_{18}H_{22}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 214). — Prismen (aus Alkohol). F: 32°.

Bis-[2.4.6-trimethyl-benzhydryl]-äther $C_{32}H_{34}O = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan mit einem Gemisch aus gleichen Tln. konz. Schwefelsäure und Wasser (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 213). — Krystalle. F: 137°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Äther, Aceton und noch leichter in $CHCl_3$ und Ligroin.

α-Acetoxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan und Essigsäureanhydrid (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 215). — Prismen (aus kaltem absol. Alkohol). F: 52°.

6. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O$.

1. ***α-Oxy-α.ε-diphenyl-pentan, α.ε-Diphenyl-n-amylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Cinnamyliden-acetophenon mit Zinn und siedender alkoh. Salzsäure (SORGE, *B.* **35**, 1066). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 80—81° unter teilweiser Zersetzung.

2. ***α-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-diphenylmethan, Phenyl-carvacryl-carbinol, 2-Methyl-5-isopropyl-benzhydrol*** $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-5-isopropyl-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (CLAUS, ELBS, *B.* **18**, 1798; E., *J. pr.* [2] **35**, 497). — Dickes Öl. Kp: 327°.

3. ***eso-Benzyl-carvacrol*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 50 g Carvacrol mit 36 g Benzylalkohol und 120 g $ZnCl_2$ (VENTURI, *G.* **31** I, 469). — Dickes Öl. Kp_{50}: 235—240°. — Färbt sich beim Erhitzen auf 100° gelb.

Acetat $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzyl-carvacrol mit Acetylchlorid (VENTURI, *G.* **31** I, 471). — Dickes Öl. Kp_{30}: ca. 230°.

4. ***eso-Benzyl-thymol*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Dibenzylthymol beim Erwärmen von 70 g Thymol mit 70 g Benzylchlorid und 10 bis 15 g Zinkfeilspänen; das Produkt wird im Vakuum destilliert und der bei 240—260° unter 8 mm siedende Anteil wiederholt im Vakuum fraktioniert (MAZZARA, *G.* **11**, 347). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_8: 255°. Unlöslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Kochen intensiv rot wird.

Acetat $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylthymol und Acetylchlorid (M., *G.* **11**, 349). — Flüssig. Kp_8: 245°.

5. ***α-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-diphenylmethan, Phenyl-isoduryl-carbinol, 2.3.4.6-Tetramethyl-benzhydrol*** $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_4C_6H \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Benzoylisodurol $(CH_3)_4C_6H \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit Natrium in Gegenwart einer wäßr. Lösung von $NaHCO_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 172). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°. — Das Acetat ist flüssig und siedet oberhalb 360°.

6. ***α-Oxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-benzhydrol*** $C_{17}H_{20}O = [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln des entsprechenden Ketons $[(CH_3)_2C_6H_3]_2CO$ mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

7. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O$.

1. ***α-Oxy-α.α-diphenyl-hexan, n-Amyl-diphenyl-carbinol*** $C_{18}H_{22}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus n-Capronsäureester und Phenylmagnesiumbromid (MASSON, *C. r.* **135**, 534). — F: 46—47°.

2. ***β-Oxy-β-methyl-α.α-ditolyl-propan*** $C_{18}H_{22}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

α-Chlor-*β*-oxy-*β*-methyl-*α.α*-ditolyl-propan $C_{18}H_{21}OCl = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Acetonchloroform, Toluol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] **37**, 369). — Gelbes Öl. Kp: 265°.

3. ***α-Oxy-2.4.6.3'.5'-pentamethyl-diphenylmethan, [3.5-Dimethyl-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol, 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzhydrol*** $C_{18}H_{22}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzophenon durch Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Kalilauge (WEILER, *B.* **33**, 344). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. — Reagiert nicht mit Benzoylchlorid und NaOH und nicht mit Phenylisocyanat, mit Essigsäureanhydrid erst beim Kochen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefern 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-diphenylmethan.

Acetat $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen des *α*-Oxy-2.4.6.3'.5'-pentamethyl-diphenylmethans mit Essigsäureanhydrid (W., *B.* **33**, 344). — Blättchen. F: 111,5—112°. Mäßig löslich in Alkohol, sehr leicht in anderen organischen Mitteln.

4. ***1.7.7-Trimethyl-2-phenylacetylenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Phenylacetylenyl-camphanol-(2)*** $C_{18}H_{22}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C - C(CH_3) - C(OH) \cdot C{:}C \cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C - CH \text{———} CH_2 \end{array}.$$

B. Man gibt zu äquimolekularen Mengen Phenylacetylen und Campher unter Kühlung ein Mol.-Gew. gepulvertes Kaliumhydroxyd, läßt dann bei Zimmertemperatur stehen und fügt schließlich Äther und verd. Schwefelsäure hinzu (KOTKOWSKI, Ж. **37**, 659; *C.* **1905 II**, 1021). — Krystalle. F: 33—34°. Kp_{14}: 205°. — Bei Einw. von Acetylchlorid entsteht 2-Chlor-2-phenylacetylenyl-camphan (Bd. V, S. 623).

8. **α-Oxy-α.α-diphenyl-heptan, n-Hexyl-diphenyl-carbinol** $C_{19}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-phenyl-keton und Phenylmagnesiumbromid (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1454). — Dickes Öl. Kp_{11}: 200—201°. — Gibt mit Thionylchlorid in äther. Lösung das entsprechende Chlorid, das beim Kochen mit Pyridin in das *α.α*-Diphenyl-*α*-heptylen übergeht.

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-fluoren*** $C_{13}H_{10}O = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ HO \cdot C_6H_3 \end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Fluorendiazoniumchlorid-(2) mit 60—70 Tln. Wasser (DIELS, *B.* **34**, 1761). — Blättchen (aus Wasser); Nadeln (aus Chloroform oder 60%iger Essigsäure). F: 171° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. Löslich in verd. Alkalien und heißem Ammoniak. — Kaliumsalz. Nadeln.

Methyläther $C_{14}H_{12}O = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-fluoren durch Methylieren mit Dimethylsulfat (WERNER, *A.* **322**, 168). Bei der Destillation von 2-Methoxy-phenanthrenchinon mit Natronkalk (W.). — F: 106—108°.

2. ***9-Oxy-fluoren, Fluorenol, Fluorenalkohol, Diphenylencarbinol*** $C_{13}H_{10}O = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CH \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer kalt gehaltenen alkoh. Lösung von Fluorenon mit Natriumamalgam (BARBIER, *B.* **7**, 1649; **8**, 829; *A. ch.* [5] **7**, 504). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Fluorenon mit Zinkstaub und wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2895). Man kocht eine alkoh. Lösung von Fluorenon mit Zinkstaub und konz. wäßr. Ammoniak unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniakgas (W., GROB., *B.* **37**, 2896). Aus Fluorenon mit Zink und Eisessig (KERP, *B.* **29**, 230). Aus 9-Amino-fluoren mit 5%iger Schwefelsäure und Natriumnitrit (SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 16). Aus Pseudodiphenylenketon $C_{13}H_8O$ (Syst. No. 2371) mit Zink und Eisessig (K.). Beim Erhitzen von Pseudodiphenylenketon mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 300° (K.). — Nadeln (aus Wasser) (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 157). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen hexagonalen Tafeln, welche an der Luft das Benzol langsam verlieren, aber rasch beim

Erwärmen (BAM., Privatmitt.; FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* **3**, 178; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 429; W., GROB). F: 151,5—152° (BAM., H.), 153° (BAR.), 156° (K.). Löslich in Alkohol und Äther (BAR.), leicht löslich in Benzol (BAM., H.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Di-[fluorenyl-(9)]-äther über (BAR.). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in wäßr. Lösung Fluorenon (BAR.). — Färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure blau (BAM., H.).

Di-[fluorenyl-(9)]-äther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$[1]. *B.* Beim Erhitzen von 9-Oxy-fluoren für sich oder mit Essigsäureanhydrid über den Schmelzpunkt (BARBIER, *B.* **8**, 829; *A. ch.* [5] **7**, 507). — Harzartig. F: 270°. Wenig löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol.

9-Acetoxy-fluoren, [Fluorenyl-(9)]-acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Oxy-fluoren mit Essigsäureanhydrid auf 100° (BARBIER, *B.* **8**, 829; *A. ch.* [5] **7**, 506). Neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 208—209° beim Kochen der 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 1090) mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3899; vgl. SCH., STÜTZEL, *A.* **370**, 4 Anm. 8). — Tafeln (aus Äther + Alkohol); Prismen (aus Alkohol). F: 69—70° (SCH., M., *B.* **39**, 3899, 4928), 75° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol (SCH., M.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit stahlblauer Farbe, die beim Erwärmen in tiefblau übergeht; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Übersättigen mit verd. Natronlauge erhält man eine farblose Lösung (SCH., M.).

2-Brom-9-oxy-fluoren $C_{13}H_9OBr = C_{13}H_8Br \cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-9-acetoxy-fluoren durch konz. Salzsäure (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100° bis 102°.

2-Brom-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{11}O_2Br = C_{13}H_8Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom (SCH., B., *B.* **38**, 3751). — Farnkrautähnliche Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 70—72°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Nitro-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade (SCH., B., *B.* **38**, 3741). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 155—156°.

4-Nitro-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrome (SCH., B., *B.* **38**, 3742). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{13}H_9O_4N$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-9-acetoxy-fluoren mit rauchender Salzsäure (SCH., B., *B.* **38**, 3742). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 105—107°.

2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren $C_{13}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_7 \cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-9-acetoxy-fluoren durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (SCH., B., *B.* **38**, 3746). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. — Geht beim Liegen an der Luft in 2.7-Dinitro-fluorenon über.

2.7-Dinitro-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrome (SCH., B., *B.* **38**, 3745). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 244°. Zersetzt sich bei 247°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leichter in Aceton, Benzol, Chloroform.

4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren $C_{13}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_7 \cdot OH$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-9-acetoxy-fluoren durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (SCH., B., *B.* **38**, 3749). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Ziemlich schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Erwärmen in Kirschrot übergeht.

4.5-Dinitro-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade (SCH., B., *B.* **38**, 3748). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220—221°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methoxy-stilben (S. 693) mit alkoh. Kali auf

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KLIEGL, *B.* **43**, 2488.

160° (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **42**, 826). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 147°. Löslich in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge mit grünlicher Fluorescenz.

2-Methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln und mehrtägiges Stehenlassen der 2′-Methoxy-stilben-α-carbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (*D*: 1,96) (Funk, v. K., *B.* **38**, 940). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 70°. — Wird von Natrium und Alkohol zu 2-Methoxy-dibenzyl reduziert (v. K., Rost, Szabrański, *B.* **38**, 943).

Äthylenglykol-di-[stilbenyl-(2)]-äther $C_{30}H_{26}O_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid auf 2 Mol.-Gew. 2-Oxy-stilben-Natrium in Alkohol (v. K., T., *B.* **42**, 827). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 110°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Acetoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54—55° (v. K., T., *B.* **42**, 826). — Liefert mit Brom in CS_2 α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[2-acetoxy-phenyl]-äthan.

2-[Carboxymethoxy]-stilben, [Stilbenyl-(2)]-ätherglykolsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-stilben mit Bromessigester und Natriumäthylatlösung und verseift das Reaktionsprodukt, das den entstandenen Äthylester enthält, mit alkoh. Kalilauge (v. K., T., *B.* **42**, 826). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°. — Gibt mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[2-carboxymethoxy-phenyl]-äthan.

2. ***3-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[3-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3′-Oxy-stilben-α-carbonsäure auf etwa 240° oder auch beim Erhitzen des entsprechenden Silbersalzes im CO_2-Strom (Werner, *B.* **28**, 1999). — Nadeln (aus Wasser). F: 180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt.

3. ***4-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4′-Oxy-stilben-α-carbonsäure über den Schmelzpunkt (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 111). — Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin. — Liefert in Äther mit 2 At.-Gew. Brom bei —15° α.α′-Dibrom-4-oxy-dibenzyl. Gibt in heißem Eisessig mit einem Überschuß von Brom 3.5.α.α′-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

4-Methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Anisaldehyd auf Benzylmagnesiumbromid (Hell, *B.* **37**, 457). Aus Anisaldehyd und Phenylessigsäure im geschlossenen Rohr bei 240° (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 175). Als Nebenprodukt bei Darst. der 4′-Methoxy-stilben-α-carbonsäure aus Anisaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 150—160° (Oglialoro, *G.* **9**, 533, 536). Beim Erhitzen von 4′-Methoxy-stilben-α-carbonsäure über den Schmelzpunkt (O., *G.* **9**, 536). Beim Erhitzen von α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2539) über den Schmelzpunkt (Erlenmeyer, Lattermann, *A.* **333**, 269). Bei der trocknen Destillation von 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolidin (Syst. No. 3240) (Borsche, *B.* **42**, 4079). — Blättchen (aus absol. Alkohol oder Eisessig). F: 136° (O.). Leicht löslich in Äther und in der Wärme in Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig (v. Wa., We.).

4-Acetoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4′-Chlor-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-phenylessigsäure und Anisaldehyd bei 300° (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 197). — Blätter. F: 177,5°.

2 oder 3-Brom-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Bromanisaldehyd (Syst. No. 746) und Phenylessigsäure bei 220° (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 198). — Blätter (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Äther.

3.5-Dibrom-4-oxy-stilben $C_{14}H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-α.α′-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl in Aceton mit Zinnchlorürlösung (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 117). — Nadeln (aus Benzin). F: 150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzin, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther.

3.5-Dibrom-4-acetoxy-stilben $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen. F: 130—131°. Leicht löslich in Eisessig (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 118).

4′-Nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und p-Nitro-phenylessigsäure bei 210° im geschlossenen Rohr, oder in Gegenwart von $CaCl_2$ schon bei 130° (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 184). — Goldgelbe Blätter (aus Eisessig). F: 133°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

α'-Nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(NO_2):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus gleichmolekularen Mengen Phenylnitromethan und Anisaldehyd in Alkohol in Gegenwart von salzsaurem Methylamin und Soda (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4509). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°; unlöslich in Äther (K., W.). — Gibt in warmem Methylalkohol mit methylalkoholischer Kalilauge das α-Nitro-β-methoxy-α-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthan (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 285). Konzentriert man 30%iges methylalkoholisches Kali bei 160—170° zur breiigen Konsistenz, trägt nun auf einmal Nitromethoxystilben ein und hält nach Beendigung der heftigen Reaktion noch 1—2 Minuten auf der angegebenen Temperatur, so erhält man das β.β-Dimethoxy-α-oximino-α-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, daneben entstehen Anissäure, Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzaldoxim (?) (M., J.).

4. ***α-Oxy-stilben, α-Oxy-α.β-diphenyl-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 653.

α'-Brom-α-acetoxy-stilben $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tolandibromid beim Erhitzen mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 120° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 380). — Farblose Krystalle. F: 107°.

α-Äthylthio-stilben $C_{16}H_{16}S = C_6H_5 \cdot CH:C(S \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Mercaptols $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ (aus Desoxybenzoin und Äthylmercaptan) mit p-Toluidin (FRITSCH, *A.* **329**, 51 Anm.). — Öl. Kp_{15}: 190—200°.

5. ***α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol mit alkoh. Kalilauge unter Druck auf 200° (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4003). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-cumaran $C_6H_4<\!\!\begin{smallmatrix}CH \cdot C_6H_5\\O-CH_2\end{smallmatrix}$ mit alkoh. Kalilauge unter Druck auf 200° (ST., K., *B.* **36**, 3999). — Öl. Kp_{13}: 167°; Kp_{14}: 169—170°; Kp_{22}: 180°. D^{18}: 1,1129. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in warmem. n_D^{18}: 1,6193. Leicht löslich in verd. Natronlauge; wird dieser Lösung durch die üblichen organischen Lösungsmittel entzogen. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Natriumsalz. Öl.

Methyläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen und Methyljodid in alkoh.-alkal. Lösung (ST., K., *B.* **36**, 4000). Aus Methyl-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder bei der Einw. von Phenylisocyanat (ST., K., *B.* **36**, 4002). — Nadeln (aus Alkohol). F: 35°. Kp_{14}: 166°. Leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan. — Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt.

Acetat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylens mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ST., K., *B.* **36**, 4003). — Öl. Kp_{10}: 177°.

Hochschmelzendes β-Chlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OCl = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3\\ \| \\ Cl \cdot C \cdot H\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Stereoisomeren (s. u.) aus α.β-Dichlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kalilauge, sowie beim Destillieren im Vakuum; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in welchem die hochschmelzende Form weniger löslich ist als die niedrigschmelzende (ST., SI., *B.* **37**, 4165). — Prismen (aus Alkohol). F: 71,5°; ziemlich schwer löslich (ST., SI., *B.* **37**, 4165). — Geht in alkoh. Lösung bei der Belichtung durch die Sonne (ST., SI., *B.* **37**, 4166) oder durch eine Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 4) in die niedrigschmelzende Form über.

Niedrigschmelzendes β-Chlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OCl = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3\\ \| \\ H \cdot C \cdot Cl\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf das hochschmelzende β-Chlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen in Alkohol (ST., SI., *B.* **37**, 4166). Weitere Bildungsweisen s. o. bei dem hochschmelzenden Stereoisomeren. — Kleine Krystalle. F: 50,5° (ST., SI., *B.* **37**, 4166). — Wird bei der Belichtung nicht verändert (ST., SI., *B.* **37**, 4164).

Hochschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen $C_{14}H_{11}OBr = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH\\ \| \\ Br \cdot C \cdot H\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Neben

3-Phenyl-cumaron $C_6H_4<\begin{matrix}C\cdot C_6H_5\\ \| \\ O\,—\,CH\end{matrix}$ aus dem Gemisch der stereoisomeren β-Brom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthylene (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge (ST., SI., *A.* **342**, 9). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85°. Löst sich in Natronlauge; läßt sich aus der alkal. Lösung ausäthern und durch Wasserdampf abdestillieren und wird aus der Lösung durch konz. Natronlauge ölig gefällt. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Geht in alkoh. Lösung bei der Belichtung mit einer Uviollampe in das niedrigschmelzende Stereoisomere (s. u.) über.

Niedrigschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen $C_{14}H_{11}OBr = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ \| \\ H\cdot C\cdot Br\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Aus dem hochschmelzenden Stereoisomeren in Alkohol durch Belichten mit der Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 11). — Ist nicht rein erhalten. F: ca. 63°. — Liefert mit verd. Alkalien sehr leicht 3-Phenyl-cumaron.

Hochschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OBr = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ \| \\ Br\cdot C\cdot H\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 10. — *B.* Entsteht neben dem niedrigschmelzenden Stereoisomeren (s. u.), wenn man 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 auf 1 Mol.-Gew. α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen einwirken läßt und das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in welchem die hochschmelzende Form schwerer löslich ist als die niedrigschmelzende (ST., SI., *B.* **37**, 4164). Aus dem hochschmelzenden β-Brom-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen in alkal. Lösung durch Dimethylsulfat (ST., SI., *A.* **342**, 10). Durch Einw. von Bromwasser auf das Natriumsalz der hochschmelzenden oder der niedrigschmelzenden β-[2-Methoxy-phenyl]-zimtsäure (ST., FRIDERICI, *B.* **41**, 336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5° (ST., SI., *B.* **37**, 4164). Kp_{12}: 194—195° (ST., SI., *A.* **342**, 3). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (ST., SI., *B.* **37**, 4164). — Geht in alkoh. oder äther. Lösung bei der Belichtung durch die Sonne (ST., SI., *B.* **37**, 4165) oder eine Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 5) in das niedrigschmelzende Stereoisomere über. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan (ST., SI., *A.* **342**, 3).

Niedrigschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OBr = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ \| \\ H\cdot C\cdot Br\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 10. — *B.* Aus dem hochschmelzenden β-Brom-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen bei der Belichtung durch die Sonne (ST., SI., *B.* **37**, 4165) oder eine Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 5). Weitere Bildung s. o. bei dem hochschmelzenden Stereoisomeren. — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 56,5°. Kp_{12}: 195—195,5°. Leicht löslich in Alkohol. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan.

β-Brom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot C(:CHBr)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Ein Gemisch von zwei Stereoisomeren entsteht, wenn man α-Phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthylen mit Brom in das entsprechende Dibromid überführt und aus diesem durch Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge HBr abspaltet (STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 8). — Das Gemisch der beiden Stereoisomeren ist flüssig und läßt sich nicht in seine Bestandteile zerlegen. — Beim Kochen des Gemisches mit Alkalien entstehen 3-Phenyl-cumaron und das hochschmelzende β-Brom-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen.

β-Jod-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OI = C_6H_5\cdot C(:CHI)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer alkoh. Jodlösung auf das Silbersalz der hochschmelzenden oder das Silbersalz der niedrigschmelzenden β-[2-Methoxy-phenyl]-zimtsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 336). — Schwach gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 84°.

6. ***α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid (STOERMER, SIMON, *B.* **37**, 4166). — Blättchen. F: 75°.

Hochschmelzendes β-Chlor-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OCl = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ \| \\ Cl\cdot C\cdot H\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Entsteht neben dem niedrigschmelzenden β-Chlor-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (S. 696), wenn man α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in eisgekühltem Schwefelkohlenstoff mit Chlor behandelt und das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Öl im Vakuum destilliert; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Destillation

aus Alkohol, in welchem die hochschmelzende Form weniger löslich ist als die niedrigschmelzende (STOERMER, SIMON, *B.* **37**, 4167). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 59—60° (ST., SI., *B.* **37**, 4167). — Geht in Alkohol bei Belichtung durch die Sonne oder durch eine Uviollampe in Alkohol in die niedrigschmelzende Form über (ST., SI., *A.* **342**, 4).

Niedrigschmelzendes β-Chlor-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OCl$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \| \\ H\cdot C\cdot Cl \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Aus dem hochschmelzenden β-Chlor-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Alkohol beim Belichten durch die Sonne oder durch eine Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 4). Weitere Bildung s. S. 695 bei dem hochschmelzenden Stereoisomeren. — Krystalle. F: 28—29°.

Hochschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OBr$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \| \\ Br\cdot C\cdot H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Entsteht neben dem niedrigschmelzenden Stereoisomeren (s. u.), wenn man auf eine eisgekühlte Schwefelkohlenstofflösung von α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen 1 Mol.-Gew. Brom einwirken läßt und den nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand im Vakuum destilliert; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in welchem die hochschmelzende Form weniger löslich ist als die niedrigschmelzende (ST., SI., *B.* **37**, 4166). — Säulen (aus Alkohol). F: 82,5° (ST., SI., *B.* **37**, 4166). — Geht bei längerem Belichten in Lösung durch die Sonne (ST., SI., *B.* **37**, 4166) oder eine Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 5) in die niedrigschmelzende Form über.

Niedrigschmelzendes β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OBr$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \| \\ H\cdot C\cdot Br \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, SIMON, *A.* **342**, 11. — *B.* Aus dem hochschmelzenden β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Alkohol durch Einw. des Sonnenlichtes (ST., SI., *B.* **37**, 4166) oder durch Bestrahlung mit einer Uviollampe (ST., SI., *A.* **342**, 5). Weitere Bildungsweise s. o. bei dem hochschmelzenden Stereoisomeren. — Kryställchen (aus Alkohol + Äther). F: 52° (ST., SI., *B.* **37**, 4167).

7. ***α-Oxymethylen-diphenylmethan, β-Oxy-α.α-diphenyl-äthylen, β.β-Diphenyl-vinylalkohol*** $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH\cdot CHO$, Syst. No. 653.

α-Äthoxymethylen-diphenylmethan, β-Äthoxy-α.α-diphenyl-äthylen, Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben etwas Tolan bei 8—10-stdg. Erhitzen von 25 g α.α-Diphenyl-β-chlor-äthylen $(C_6H_5)_2C:CHCl$ mit der Lösung von 1 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol auf 100° (BUTTENBERG, *A.* **279**, 327). — Flüssig. Kp_{18}: 178—182°. — Beim mehrstündigen Stehen mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, erfolgt Spaltung in C_2H_5Cl und Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH\cdot CHO$. Beim Eintröpfeln von konz. Schwefelsäure in die alkoh. Lösung entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ (?) (Krystalle; F: 157—158°).

8. ***1-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthrol-(1)*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch 1—2-stdg. Einw. eines 5—6-fachen Überschusses von Jodwasserstoffsäure (D: 1,9—2,0) und von 2 Tln. rotem Phosphor auf 1 Tl. Chinizarin (PLEUS, *B.* **35**, 2926). — Blättchen. F: 94°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. Die gelbe Lösung in verd. Alkalien zeigt schwache Fluorescenz.

Acetat $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 82—85° (PLEUS, *B.* **35**, 2926).

9. ***2-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthrol-(2)*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 13 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g 2-Oxy-anthracen in 120 g absol. Alkohol; man destilliert das als Nebenprodukt entstehende Dihydroanthracen mit Wasserdampf ab, verdünnt den Rückstand mit 6 Vol. Wasser, filtriert und fällt das Filtrat durch Salzsäure (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* **26**, 3069). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Die alkoh. Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und lauchgrüner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen durch Grüngelb in Violett übergeht. Gibt in Eisessig mit rauchender Salpetersäure eine Rotfärbung.

Äthyläther $C_{16}H_{16}O = C_{14}H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit C_2H_5I und alkoh. Kali (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* **26**, 3071). — Schuppen. F: 107°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert violett.

Acetat $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Acetylchlorid (B., H., *B.* **26**, 3070). — Gelbes Krystallpulver. F: 148°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

10. ***9-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{12}O$ $= C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Anthrachinon mit 2 Tln. Zinkstaub, 6 Tln. Ammoniaklösung und 4 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (v. PERGER, *J. pr.* [2] **23**, 139). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76°. Löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Äther, Ligroin, CS_2, Benzol. — Zerfällt beim Liegen an der Luft in Wasser und Anthracen; der gleiche Zerfall erfolgt beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Eisessig oder beim Übergießen mit Acetylchlorid. Mit Brom in CS_2 entsteht 9.10-Dibrom-anthracen.

10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Methyl-[10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\CH(NO_2)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure, 2 Vol. Nitrobenzol und 3 Vol. Methylalkohol (PERKIN, *Soc.* **59**, 648). Beim Hinzufügen von Anthracen zu einem Gemisch von Aceton und rauchender Salpetersäure (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* **61**, 871). Aus [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrit durch Kochen mit Methylalkohol (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 160). Weitere Bildungsweise s. u. beim Kaliumsalz. — *Darst.* 50 g Anthracen werden aus der Lösung in 100 ccm heißem Nitrobenzol durch rasches Abkühlen in kleinen Blättchen abgeschieden, 125 ccm Methylalkohol hinzugefügt und dann unter Turbinieren 100 ccm Salpetersäure (D: 1,4) so langsam eingetragen, daß sich die Temperatur bei 35—45° erhält; nach 2—3 Stdn. wird filtriert und das Produkt mit Methylalkohol gewaschen (ME., *A.* **323**, 233). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 183° unter Bildung von Anthrachinon (P., *Soc.* **59**, 648). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180—183° unter vorheriger Gelbfärbung (ME., *A.* **323**, 234). Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln (ME., *A.* **323**, 234). — Liefert in Chloroform mit nitrosen Dämpfen 9.9.10-Trinitro-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 642) und ms-Nitro-anthron (Syst. No. 654) (ME., C., *A.* **330**, 164).

Kaliumsalz. *B.* Entsteht bei 7—8-stdg. Schütteln von 5 g 9-Nitro-anthracen mit 100 ccm ca. 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (ME., *A.* **323**, 226). Aus 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (ME., *A.* **323**, 234). — Farblose Nadeln, die sich schon beim Abfiltrieren gelblich färben und sich beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen im Vakuum tiefgehend zersetzen (ME., *A.* **323**, 234). Zersetzt sich sowohl in festem Zustande wie in wäßr. Lösung unter Bildung von Anthrachinon, 10-Methoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_6H_4<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 753) und Kaliumnitrit (ME., *A.* **323**, 210, 235). Beim Erwärmen mit Wasser, sowie beim Ansäuern zerfällt das Salz größtenteils in 9-Nitro-anthracen und Methylalkohol; beim Ansäuern mit Essigsäure entsteht daneben etwas 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) (ME., *A.* **323**, 210, 235); beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entsteht neben 9-Nitro-anthracen in sehr geringer Menge eine bei 125° schmelzende Verbindung, welche vielleicht die freie Isonitroverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\C(:NO\cdot OH)\end{matrix}>C_6H_4$ darstellt (ME., *A.* **323**, 210, 237).

10-Nitro-9-äthoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Äthyl-[10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(O\cdot C_2H_5)\\CH(NO_2)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von fein gepulvertem Anthracen in ein Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,5), 2 Vol. Nitrobenzol und 3 Vol. Alkohol (PERKIN, *Soc.* **59**, 642). Entsteht auch aus Anthracen, Äther, Nitrobenzol und Salpetersäure (P., MACKENZIE, *Soc.* **61**, 872). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160° und zersetzt sich, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, rasch unter Bildung von nitrosen Gasen und Anthrachinon (P.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig (P.). — Zersetzt sich langsam unter Bildung von Anthrachinon schon bei Temperaturen unterhalb 100°, beim Kochen mit Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln (P.). Zersetzt sich beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure unter Verharzung (P.). Wird durch Chromsäure und Eisessig oder durch kalte rauchende Salpetersäure zu Anthrachinon oxydiert (P.). Gibt beim Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Nitrobenzol 9.10-Dinitro-anthracen (Bd. V, S. 666) (P.; vgl. MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 144). Liefert beim Kochen mit Jodwasser-

stoffsäure Äthyljodid und Anthracen-dihydrid-(9.10) (P.). Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit Ammoniak 9-Nitro-anthracen (Bd. V, S. 666) (P.; vgl. ME., *B.* **33**, 3547; DIMROTH, *B.* **34**, 220); die gleiche Verbindung entsteht beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Pyridin und anderen organischen Basen, beim Kochen der Eisessiglösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und bei der Reduktion mit Natriumsulfid (P.). Durch Einw. von konz. äthylalkoholischer Kalilauge entsteht Anthrachinon-diäthylacetal-oxim (ME., *A.* **323**, 229).

10-Nitro-9-propyloxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Propyl-[10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Man trägt fein gepulvertes Anthracen in ein Gemisch aus 3 ccm Salpetersäure (D: 1,5), die vorher mit Harnstoffnitrat gekocht wird, und 7 ccm Propylalkohol ein; man erwärmt gelinde und versetzt die filtrierte Lösung mit dem gleichen Vol. Methylalkohol (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* **61**, 866). — Prismen. F: 92°. — Wird von CrO_3 und Eisessig zu Anthrachinon oxydiert. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 9-Nitro-anthracen.

10-Nitro-9-isobutyloxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Isobutyl-[10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_4<\frac{CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Man trägt möglichst schnell Anthracen in ein Gemisch von Isobutylalkohol und Salpetersäure (D: 1,5), die mit salpetersaurem Harnstoff behandelt worden ist, ein und erwärmt bis zur vollständigen Lösung (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* **61**, 867). — Prismen (aus CS_2). Monoklin prismatisch (MARSHALL, *Soc.* **61**, 867; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 440). F: 121° (Zers.) (P., MAC.).

10-Nitro-9-benzyloxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Benzyl-[10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* **61**, 871). Schwer löslich in Alkohol.

10-Nitro-9-acetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-acetat $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Durch Hinzufügen von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,4) zu 50 g Anthracen in 200 ccm Eisessig (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 139, 158). — Farblose Prismen. F: 120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Alkohol. — Gibt in Eisessig mit konz. Salzsäure 10-Chlor-9-nitro-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 641). Geht bei der Einw. von nitrosen Gasen in Gegenwart von etwas Salpetersäure in [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrit (s. u.) über. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge oder bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in Essigsäure und 9-Nitro-anthracen.

[10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrit $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot NO)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Man behandelt Anthracen in Eisessig mit HNO_3 und leitet nitrose Dämpfe in die Lösung (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 139, 148, 159). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf 10-Nitro-9-acetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) in Gegenwart von etwas Salpetersäure (M., C.). — Farblose Nadeln. F: 125° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 9-Nitro-anthracen und etwas Anthrachinonmonoxim. Geht beim Kochen mit Benzol in ms-Nitro-anthron (Syst. No. 654) über. Liefert beim Kochen mit Methylalkohol 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10).

[10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrat $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot NO_2)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthracen in Chloroform durch konz. Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 139, 160). — Weiße Blättchen. F: 78—79° (Zers.). Sehr zersetzlich. — Verhält sich gegen Alkohole und gegen Alkalien analog dem Nitrit (s. o.).

10-Brom-10-nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), Methyl-[10-brom-10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-äther $C_{15}H_{12}O_3NBr = C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CH_3)}{CBr(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Man löst 50 g 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) in 200 ccm siedendem Methylalkohol, gibt 125 ccm 20%ige methylalkoholische Kalilauge hinzu, kühlt die Lösung rasch ab, verdünnt mit Eis und Wasser auf $1^1/_2$ Liter und filtriert das entstandene 9-Nitro-anthracen ab; das Filtrat wird mit kalter verd. Bromlauge geschüttelt, der Niederschlag in 3 Liter Äther gelöst, die Lösung getrocknet und bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingeengt (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 238). — Krystalle (aus Äther). F: 93° (Zers.). Ziemlich schwer löslich, außer in Aceton. Wenig haltbar. — Durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht 10-Nitro-9-methoxy-anthracen.

11. ***9-Oxy-phenanthren-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-phenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{12}O = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot CH\cdot OH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CH_2 \end{array}$.

Bis-[10-nitro-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-äther (?) $C_{28}H_{20}O_5N_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot CH \text{———} O \text{———} CH\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot CH\cdot NO_2 \quad O_2N\cdot CH\cdot C_6H_4 \end{array}$ (?). *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte Lösung von Phenanthren in Benzol (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3255). Zweckmäßig verwendet man durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnenes Stickstoffdioxyd (SCH., STROBEL, *B.* **34**, 1463). — Würfelförmige Kryställchen. Schmilzt bei 154—155° unter Entwicklung nitroser Gase (SCH.). Löslich in 250 Tln. siedendem Benzol, auch sonst schwer löslich; zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion (SCH.). — Wird von Natriummethylatlösung in 9-Nitro-phenanthren übergeführt (SCH.; SCH., ST.). — Verbindung $C_{28}H_{20}O_5N_2 + C_6H_6$. Durchsichtige Prismen. Schmilzt bei 134—135° unter Entwicklung von Stickstoffoxyden; verwittert an der Luft (SCH.).

12. ***9-Oxy-9-methyl-fluoren, ms-Methyl-fluorenol, Methyl-diphenylen-carbinol*** $C_{14}H_{12}O = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und Methylmagnesiumjodid in Äther (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4107; DAUFRESNE, *Bl.* [4] **1**, 1234). — Prismen (aus Benzol). F: 174,5° (U., v. W.), 173° (D.). Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, löslich beim Erwärmen in Benzol und Alkohol (U., v. W.). — Geht beim längeren Erhitzen auf eine unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur oder bei Einw. wasserentziehender Mittel in einen weißen amorphen Körper[1]) über, der unlöslich ist und bei 330° (Zers.) schmilzt (D.). 9-Oxy-9-methyl-fluoren läßt sich auch im Vakuum nicht destillieren (D.). Geht beim Sättigen seiner äther. Lösung mit HCl in eine bei 85—86° schmelzende, isomere Verbindung $C_{14}H_{12}O$ (s. u.) über (D.). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkel und geht teilweise mit brauner Farbe in Lösung (U., v. W.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O$. *B.* Beim Sättigen einer stark gekühlten äther. Lösung von 9-Oxy-9-methyl-fluoren mit HCl (D., *Bl.* [4] **1**, 1235). — Prismen (aus Äther). F: 85—86°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man setzt 4-Methoxy-benzophenon mit Äthylmagnesiumjodid um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (HELL, STOCKMAYER, *B.* **37**, 226). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 54°. Kp: ca. 312°. Leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Zeigt mit konz. Schwefelsäure Halochromie. Sein Dampf gibt unter dem Einfluß von Tesla-Strömen grüne Funken bezw. leuchtet schwach violett. — Mit Brom in Chloroform entsteht β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen.

β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{16}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot C(:CBr\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen in Chloroform (H., ST., *B.* **37**, 227). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—52°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Eisessig, Aceton, Äther, $CHCl_3$, CS_2. — Addiert kein Brom sondern liefert mit Brom in Chloroform β-Brom-α-phenyl-α-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-α-propylen.

β-Brom-α-phenyl-α-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{16}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot C(:CBr\cdot CH_3)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen und Brom in Chloroform (H., ST., *B.* **37**, 229). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 98—99°.

2. ***α-Phenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des 5-Methyl-3-phenyl-cumarans (O = 1) mit alkoh. Natronlauge unter Druck (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4001). — Öl. Kp_{10}: 172—174°; Kp_{20}: 187°. D^{20}: 1,0852. n_D^{20}: 1,6075. Wird durch Äther der alkal. Lösung entzogen. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv rotviolett.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KLIEGL, *B.* **43**, 2490 Anm.

3. ***9-Oxy-9-äthyl-fluoren, ms-Äthyl-fluorenol, Äthyl-diphenylen-carbinol*** $C_{15}H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > C(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und Äthylmagnesiumjodid in Äther (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4107; DAUFRESNE, *Bl.* [4] **1**, 1236). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101°; leichter löslich als 9-Oxy-9-methyl-fluoren (U., v. W.). — Gibt in Eisessig mit konz. Salzsäure Diphenylenpropylen (Bd. V, S. 675) (U., v. W.; D.).

4. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxy-α.γ-diphenyl-α-butylen, Methyl-phenyl-styryl-carbinol*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalaceton (KOHLER, *Am.* **31**, 659). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren, auch unter vermindertem Druck. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte Benzoesäure und α-Oxy-α-phenyl-propionsäure.

2. ***δ-Oxy-δ.δ-diphenyl-α-butylen, Allyl-diphenyl-carbinol*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Benzophenon in Äther (JAWORSKI, Ж. **40**, 785, 1746; *C.* **1908** II, 1412; **1909** I, 856; *B.* **42**, 437). — Flüssig. Kp_{32}: 182—183°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3. ***β-Oxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen, β.β-Di-p-tolyl-vinylalkohol*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit Di-p-tolyl-acetaldehyd $(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CHO$, Syst. No. 653.

β-Äthoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen, Äthyl-[β.β-di-p-tolyl-vinyl]-äther $C_{18}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 240° (STOERMER, *B.* **39**, 2295). — Öl. Kp_{20}: 209°. — Liefert durch Kochen mit verd. Salzsäure Di-p-tolyl-acetaldehyd.

β-Phenoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen, Phenyl-[β.β-di-p-tolyl-vinyl]-äther $C_{22}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:CH\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigester und p-Tolylmagnesiumbromid (STOERMER, *B.* **39**, 2294). — Nadeln. F: 122°; leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol (ST., *B.* **39**, 2295). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge α.α-Di-p-tolyl-äthylen (?) (vgl. ST., *B.* **40**, 488) und β-Äthoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen (ST., *B.* **39**, 2295).

4. ***Oxyphenyl-naphthalintetrahydrid, Tetrahydronaphthyl-phenol*** $C_{16}H_{16}O = C_{10}H_{11}\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man vermischt 40 g Naphthalin-dihydrid-(1.4) unter Kühlung mit 28 g Phenol, 40 ccm Eisessig und 40 ccm konz. Schwefelsäure. Man läßt das Gemisch einen Tag lang stehen, verdünnt dann mit Wasser, stumpft die Säure mit NH_3 ab, übersättigt die Lösung mit $(NH_4)_2CO_3$, kocht den entstandenen Niederschlag 3 Stdn. lang mit alkoh. Kalilauge und destilliert das unveränderte Naphthalindihydrid im Dampfstrom ab. Den alkalischen, von etwas Harz abfiltrierten Destillationsrückstand säuert man mit verd. Schwefelsäure an, nimmt den Niederschlag mit Äther auf, wäscht die äther. Lösung mit Soda, trocknet sie mit geglühter Pottasche, filtriert, destilliert den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Äther + Ligroin um (KOENIGS, *B.* **24**, 180). — Nadeln (aus Ligroin). F: 129—130°. Siedet oberhalb 320°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich außer in Ligroin und Wasser.

Methyläther $C_{17}H_{18}O = C_{16}H_{15}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrahydronaphthylphenol mit CH_3I und methylalkoh. Kali (KOENIGS, MAI, *B.* **25**, 2657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol.

5. ***9-Oxy-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 9-Äthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_2H_5)}{CH_2} > C_6H_4$.

10-Nitro-9-oxy-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Nitro-9-äthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_2H_5)}{CH(NO_2)} > C_6H_4$. *B.* Aus 9-Äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) in Eisessig durch konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 152, 172). — Farblose Prismen. F: 166° (Zers.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Leicht löslich in alkoh. Alkalien. — Wird durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Mineralsäure in 10-Nitro-9-äthyl-anthracen übergeführt. — Natriumsalz. Farblose Nadeln.

5. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O$.

1. ***γ-Oxy-γ-methyl-α.β-diphenyl-α-butylen*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Stilben-α-carbonsäure-methylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 162). — Platten (aus Äther); Nadeln (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in Aceton, Äther; löslich in Ligroin. — Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Benzoesäure und Essigsäure oxydiert. Nimmt kein Brom auf.

2. ***4'-Oxy-4-isopropyl-stilben, β-[4-Oxy-phenyl]-α-[4-isopropyl-phenyl]-äthylen*** $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'-Methoxy-4-isopropyl-stilben $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der 4'-Methoxy-4-isopropyl-stilben-α-carbonsäure (MAGNANINI, *G.* **15**, 513). — Schuppen (aus absol. Alkohol). F: 151—152°.

3. ***Methyl-isopropyl-fluorenol*** („Retenfluorenalkohol") $C_{17}H_{18}O$ =

$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3<^{CH(OH)}_{}>C_6H_3\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_3<^{CH(OH)}_{}>C_6H_3\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm. — *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von „Retenketon" (Syst. No. 654) mit Natriumamalgam (EKSTRAND, *B.* **17**, 694) oder (weniger gut) mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134° (B., H.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B., H.). — Wird durch Oxydationsmittel in „Retenketon" umgewandelt (B., H.).

Acetat $C_{19}H_{20}O_2 = C_{17}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von „Retenfluorenalkohol" mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 142). — Nadeln. F: 70—71° (E., *B.* **17**, 694; B., H.).

6. 9-Oxy-9-isobutyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 9-Isobutyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{18}H_{20}O = C_6H_4<^{C(OH)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{CH_2}>C_6H_4$.

B. Man kocht Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge und fügt nach 2 Stdn. Isobutylbromid portionsweise hinzu (LIEBERMANN, *A.* **212**, 103). Durch Reduktion von Isobutyl-oxanthranol (Syst. No. 753) mit Zinkstaub und Ammoniak (L., *A.* **212**, 107). — Nadeln. F: 71—72°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 9-Isobutyl-anthracen.

7. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O$.

1. ***γ-Oxy-δ.δ-dimethyl-α.α-diphenyl-β-amylen*** $C_{19}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:C(OH)\cdot C(CH_3)_3$ ist desmotrop mit γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε.ε-diphenyl-pentan $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, Syst. No. 653.

Benzhydryläther $C_{32}H_{32}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:C[O\cdot CH(C_6H_5)_2]\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man setzt Benzalpinakolin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ mit Phenylmagnesiumbromid in Äther um und kocht die erhaltene Lösung unter Zusatz von Diphenyl-brom-methan (KOHLER, *Am.* **38**, 540). — Platten (aus Chloroform). F: 224°. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, sonst schwer löslich.

Acetat $C_{21}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man läßt auf Benzalpinakolin überschüssiges Phenylmagnesiumbromid in Äther einwirken, gibt Acetylchlorid hinzu, kocht 1 Stde. und zersetzt dann mit Eiswasser (KOHLER, *Am.* **38**, 539). — Platten (aus Chloroform + Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, Äther. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu Kaliumacetat und γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε.ε-diphenyl-pentan verseift.

2. ***Cyclohexyl-diphenyl-carbinol*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4166) oder Phenylmagnesiumjodid (SCHMIDLIN, V. ESCHER, *B.* **41**, 449) auf Hexahydrobenzoesäureäthylester in Äther. — Spießige Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72° (korr.); sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Petroläther, Ligroin und Alkohol (SCHM., v. E.). — Spaltet bei 210—220° unter 14 mm Druck allmählich Wasser ab und geht bei mehrmaligem Destillieren in Diphenylmethylen-cyclohexan (Bd. V, S. 684—685) über (H., SCHAAL). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCHM., v. E.).

3. ***9-Oxy-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 9-Isoamyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_4<\overset{C(OH)(C_5H_{11})}{\underset{CH_2}{}}>C_6H_4$. *B.* Analog dem 9-Oxy-9-isobutyl-anthracen-dihydrid-(9.10), S. 701. — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 73—74°; unlöslich in Wasser, sonst äußerst löslich (LIEBERMANN, *A.* **212**, 102). — Geht beim Kochen mit alkoh. Salzsäure, langsam schon beim Stehen über konz. Schwefelsäure, in 9-Isoamyl-anthracen über (L.).

8. **1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanol-(3)** $C_{21}H_{26}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CH_2 — CH(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot OH$. Optisch aktive Form. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol auf 220—225°, neben anderen Produkten (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 627; *Bl.* [3] **33**, 708). Durch Reduktion von 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) durch Natrium und Alkohol (H., M.). — Gelbe zähe Flüssigkeit. Kp_{21}: 257—258°. $[\alpha]_D^{15}$: —10,5° (0,6013 g in 10 ccm absol. Alkohol).

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***1-Oxy-anthracen, α-Anthrol, Anthrol-(1)*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\}C_6H_3\cdot OH$. *Darst.* Aus Anthracen-sulfonsäure-(1) durch Verschmelzen mit der 8—10-fachen Menge KOH bei 280—300° (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 873; vgl. ROB. E. SCHMIDT, TUST, *B.* **37**, 70; DIENEL, *B.* **38**, 2863). — Lederfarbene Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sintert gegen 146°, schmilzt bei 150—153° unter Braunfärbung (D.); F: ca. 152° (SCH., T.). Leichter löslich in den gewöhnlichen Mitteln als β-Anthrol; die Lösungen fluorescieren bläulich (D.). Die alkal. Lösungen fluorescieren grün und zersetzen sich schnell (D.). — Bei der Oxydation des Acetats entsteht α-Acetoxy-anthrachinon (D., *B.* **38**, 2863). α-Anthrol gibt in siedender alkoh. Lösung mit Natriumnitrit in Gegenwart von konz. $ZnCl_2$-Lösung 4-Nitroso-1-oxy-anthracen (Syst. No. 678a) und das Zinksalz des 2-Nitroso-1-oxy-anthracens (Syst. No. 678a) (D., *B.* **39**, 927). α-Anthrol wird durch Alkohol und wäßr. Salzsäure (DIENEL, *B.* **38**, 2864) oder besser Chlorwasserstoff (LAMPE, *B.* **42**, 1416) ätherifiziert. Beim Erhitzen des α-Anthrols mit Acetamid entsteht 1-Amino-anthracen (D., *B.* **38**, 2865). α-Anthrol reagiert mit Isatinanilid in Acetanhydrid unter Bildung des Anthracen-indol-indigos von nebenstehender Formel (B., F.). — Die essigsaure Lösung des α-Anthrols wird durch rauchende Salpetersäure rot; $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Fällung (D., *B.* **38**, 2863).

$CO\cdot C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ ... $CH{=}CH$

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Anthrol mit Methylalkohol und Salzsäure (DIENEL, *B.* **38**, 2864). — Blättchen. F: 70°.

Äthyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Ätherifizieren von α-Anthrol mit Alkohol und Chlorwasserstoff (DIENEL, *B.* **38**, 2864; LAMPE, *B.* **42**, 1416). — Nadeln. F: 69°. Leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Anthrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DIENEL, *B.* **38**, 2863). — Nadeln (aus Alkohol). Wird gegen 80° braun, schmilzt unter Zersetzung bei 128—130°.

2. ***2-Oxy-anthracen, β-Anthrol, Anthrol-(2)*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von Anthracen-sulfonsäure-(2) mit Kali (LIEBERMANN, *A.* **212**, 49). Beim Kochen von 2-Oxy-anthrachinon mit starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (LIE., *A.* **212**, 26). — *Darst.* Man schmilzt 750 g KOH mit einigen Tropfen Wasser, trägt bei 280° 100 g anthracen-2-sulfonsaures Natrium ein und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf 300—310°; Ausbeute: 65 g (LAGODZINSKI, *A.* **342**, 67). — Lederfarbene Blättchen oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei 200° (LIE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser (LIE.). Löst sich in Kalilauge und Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, aber nicht in Ammoniak (LIE.). Die alkoh. Lösung fluoresciert rötlichviolett (LIE.). — Reduziert Silberlösung beim Erwärmen (LIE.). Nimmt beim Schmelzen mit Kali keinen Sauerstoff auf (LIE.). Das Acetat geht beim Kochen mit

CrO_3 und Essigsäure in das Acetat des 2-Oxy-anthrachinons über (LIE.). β-Anthrol wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Oxy-anthracen-dihydrid-(9.10) reduziert (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* **26**, 3069). Liefert bei der Nitrosierung mit Natriumnitrit und Zinkchlorid in alkoh. Lösung oder mit Natriumnitrit und Säure in wäßr. Lösung 1-Nitroso-2-oxy-anthracen bezw. dessen Zinksalz (Syst. No. 678a) (LA.). Beim Erhitzen von β-Anthrol mit Acetamid auf 280° oder mit Alkohol und Ammoniak auf 170° entsteht 2-Amino-anthracen (LIE.). Die Alkyläther des β-Anthrols entstehen schon beim Erhitzen des Anthrols mit Alkoholen und wäßr. Salzsäure (LIE., HAGEN, *B.* **15**, 1427) oder besser Chlorwasserstoff (LA., *B.* **42**, 1416). Bei der Kuppelung von β-Anthrol mit gewöhnlichen (sulfierten oder unsulfierten) Diazoverbindungen entstehen rote bis braune Wollfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 21178; *Frdl.* 1, 538). Bei der Kuppelung mit den Sulfonsäuren des 2-Diazo-phenols, des 1-Diazo-naphthols-(2) und des 2-Diazo-naphthols-(1) entstehen Monoazofarbstoffe, deren rote bis violette Färbungen auf Wolle beim Nachchromieren grüne Nuancen gehen (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 164989; *C.* **1905** II, 1760). β-Anthrol gibt mit Isatinanilid in Acetanhydrid den Anthracen-indol-indigo von nebenstehender Formel (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 874). — Die alkoh. Lösung des β-Anthrols färbt sich mit Eisenchlorid dunkler gelb (LIE.). β-Anthrol löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung blau (LIE.). In der eisessigsauren Lösung von β-Anthrol bringt eine kleine Menge rauchender Salpetersäure eine vorübergehende charakteristische Grünfärbung hervor (LIE.).

$$C{=}C{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4$$ (Formel: Anthracenring mit $-C{=}C$, CO, CH:CH)

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Anthrol mit Methylalkohol und 20%iger Salzsäure (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1427). Aus β-Anthrol und Methyljodid in alkal. Lösung (L., H.). — F: 175—178°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kali sehr langsam zersetzt. Verkohlt beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure auf 150° größtenteils unter Bildung von etwas Anthrol.

Äthyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Anthrol und Äthyljodid in alkal. Lösung (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* **12**, 591; *A.* **212**, 51). Aus β-Anthrol mit 20%iger wäßr. Salzsäure und Alkohol (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1427). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 145—146° (L., HA.). Siedet fast unzersetzt (L., Hö.). Alkoh. Ammoniak wirkt bei 160° nicht ein (L., Hö., *B.* **12**, 591).

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Anthrol durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* **12**, 590; *A.* **212**, 51). — Blättchen (aus Benzol). F: 198°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

2-Sulfhydryl-anthracen, Anthrathiol-(2) $C_{14}H_{10}S = C_{14}H_9\cdot SH$. *B.* Durch Eintragen von rohem anthracen-2-sulfinsaurem Zink in ein gekühltes Gemisch aus Zink und Salzsäure, Neutralisieren mit Zink, zuletzt auf dem Wasserbade, und Zerlegung des Zinksalzes des Sulfhydrylanthracens mit etwas Salzsäure enthaltendem heißem Alkohol (HEFFTER, *B.* **28**, 2263). — Lichtgelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich oberhalb 220°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Chloroform und namentlich Eisessig. Ziemlich leicht löslich in Kalilauge und Natronlauge, schwerer in Ammoniak. — $C_{14}H_9S\cdot HgCl$. Kanariengelber Niederschlag.

3. ***9-Oxy-anthracen, Anthranol*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 9-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), Anthron $C_6H_4{<}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_4$, Syst. No. 654.

9-Äthoxy-anthracen, Äthyl-anthranyl-äther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 15 g Anthranol in Kalilauge (50 g Wasser, 15 g KOH) mit 40 g Äthyljodid, neben 10-Oxo-9.9-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und etwas 10-Äthoxy-9-äthyl-anthracen (GOLDMANN, *B.* **21**, 1178, 2506). — Ein noch etwas 10-Äthoxy-9-äthyl-anthracen enthaltendes Präparat besaß folgende Eigenschaften: Flüssig; äußerst löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig; die verd. Lösungen fluorescierten blau; wurde von CrO_3 und Eisessig zu Anthrachinon oxydiert.

9-Acetoxy-anthracen, Anthranyl-acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranol und Essigsäureanhydrid bei 160—170° (LIEBERMANN, TOPF, *B.* **9**, 1202; *A.* **212**, 8). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—131°.

10-Brom-9-oxy-anthracen, 10-Brom-anthranol-(9), ms-Brom-anthranol $C_{14}H_9OBr = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CBr\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Brom-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-anthron-(9), ms-Brom-anthron $C_6H_4{<}^{CO}_{CHBr}{>}C_6H_4$, Syst. No. 654.

10.x-Dibrom-9-äthoxy-anthracen, Äthyl-[10.x-dibrom-anthranyl-(9)]-äther $C_{16}H_{12}OBr_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(O\cdot C_2H_5)\\CBr\end{matrix}\right\}C_6H_3Br$. *B.* Bei der spontanen Zersetzung der Verbindung, die beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Äthyl-anthranyl-äther in Schwefelkohlenstoff bei 20° entsteht, bei Zimmertemperatur (GOLDMANN, *B.* **21**, 1180). — Kleine Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 116—117°. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in HBr und eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_2Br$, die in Nadeln krystallisiert und bei 135—138° schmilzt.

10-Nitro-9-oxy-anthracen, 10-Nitro-anthranol-(9), ms-Nitro-anthranol $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(NO_2)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Nitro-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Nitro-anthron-(9), ms-Nitro-anthron $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH(NO_2)\end{matrix}>C_6H_4$, Syst. No. 654.

10-Nitro-9-methoxy-anthracen, Methyl-[10-nitro-anthranyl-(9)]-äther $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)\\C(NO_2)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Neben etwas 10-Nitro-9-oxy-anthracen durch Kochen von 10-Brom-10-nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit methylalkoholischem Kali (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 239). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 156°. Schwer löslich in Alkoholen, leichter in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Vereinigt sich mit methylalkoholischem Kali zu dem leicht löslichen Salz $C_6H_4<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)_2\\C(:NO\cdot OK)\end{matrix}>C_6H_4$.

ms-Anthracendithiochlorid (?) $C_{14}H_9ClS_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(S_2Cl)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$(?)[1]. *B.* Man fügt allmählich Schwefelchlorür, gelöst in Benzin, zu einer Suspension von Anthracen in Benzin und erwärmt, bis der Kohlenwasserstoff in Lösung gegangen ist (LIPPMANN, POLLAK, *B.* **34**, 2767). — Hellgelbe Kryställchen (aus Pyridin). F: 212° (unkorr.). Sehr wenig löslich oder unlöslich, außer in Nitrobenzol und Pyridin. — Wird von Chromsäure in Eisessig oxydiert unter Bildung von Anthrachinon, HCl und H_2SO_4. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht eine in Ätzalkalien mit orangeroter Farbe lösliche Verbindung.

4. ***1-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(1)*** $C_{14}H_{10}O$ = [Strukturformel mit OH].

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillieren von 8-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 1091) unter 150—200 mm Druck (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 170). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 105—106°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Pikrat $C_{15}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 153° (korr.). Wird von kaltem Wasser zerlegt.

5. ***2-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(2)*** $C_{14}H_{10}O$ = [Strukturformel]·OH. *B.* Durch Verschmelzen von phenanthren-2-sulfonsaurem Kalium mit Ätzkali (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2524 Anm.; WERNER, REKNER, *A.* **321**, 305). Durch 3-stdg. Erhitzen von phenanthren-2-sulfonsaurem Blei mit 50%iger Kalilauge im Eisenrohr auf 300° (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4005). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 168° (korr.) (P., K.), 169° (W., K.; W., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (W., R.). — Das Natriumsalz absorbiert unter Druck CO_2 langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 130—150°; bei 240—260° geht das entstandene phenanthrolkohlensaure Salz in 2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(3) über (W., K., *B.* **35**, 4425).

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-phenanthren, Natriumäthylat und Methyljodid beim Erhitzen oder aus 2-Oxy-phenanthren und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (WERNER, REKNER, *A.* **321**, 306). Durch Schütteln einer wäßr. alkal. 2-Oxy-phenanthren-Lösung mit Methyljodid bei 100° (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4005). Durch Destillieren der 2-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) unter 100 mm Druck (PSCHORR, SEIDEL, *B.* **34**, 4003). — Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 99° (korr.) (P., S.; P., K.), 100° bis 101° (W., R.). Sehr leicht löslich in Aceton (P., S.), Äther und Eisessig (W., R.), etwas schwerer in Alkohol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (P., S.). Die Lösungen fluorescieren schwach blau (P., S.). — Pikrat $C_{15}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (korr.) (P., S.).

---

[1]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3969.

Äthyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 15 g 2-Oxy-phenanthren in 250 ccm Wasser + 30 g KOH durch Schütteln mit 20 g Diäthylsulfat (HENSTOCK, *Soc.* **89**, 1528). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 112°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Oxy-phenanthren und 3 Mol.-Gew. Acetanhydrid bei 120—130° (WERNER, REKNER, *A.* **321**, 308). — F: 141° (korr.) (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4005), 142—143° (W., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (P., K.; W., R.), Benzol (P., K.) und Eisessig (W., R.).

x-Brom-2-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{11}OBr = C_{14}H_8Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in Chloroform gelöstes 2-Methoxy-phenanthren (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4006). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176° (korr.).

x-Nitro-2-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g 2-Methoxy-phenanthren in Eisessig mit 1 ccm konz. Salpetersäure und erwärmt bis zum Verschwinden der gelben Färbung (WERNER, REKNER, *A.* **321**, 307). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 190—191°.

x-Nitro-2-äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-phenanthren in Eisessig mit konz. Salpetersäure unter Kühlung (HENSTOCK, *Soc.* **89**, 1528). — Hellgelbe Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 157—158°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

6. ***3-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(3)*** $C_{14}H_{10}O$ = [Strukturformel: Phenanthren mit OH in 3-Stellung]
B. Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2 g 3.4-Dimethoxy-phenanthren (Syst. No. 565), gelöst in 40 ccm Eisessig, mit 20 ccm konz. Jodwasserstoffsäure auf 130—135° (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1821). Durch Verkochen der Diazoniumsalzlösung aus 3-Amino-phenanthren (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3534). Durch 3-stdg. Erhitzen von phenanthren-3-sulfonsaurem Blei mit 50%iger Kalilauge im Eisenrohr auf 300° (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4006). Aus phenanthren-3-sulfonsaurem Kalium durch Schmelzen mit Kali bei 305—325° (WERNER, *A.* **321**, 282). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). Blätter (aus Benzol + Ligroin). F: 118—119° (P., SU.; P., K.; SCH.), 121° (W., *A.* **321**, 260), 122—123° (W., *A.* **321**, 283); schmilzt je nach der Art der Bestimmung (direktes Schmelzen oder Schmelzen der wieder erstarrten Substanz) bei 118,5° oder 121° (SANDQVIST, *A.* **369**, 116). Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und heißem Ligroin (W.), schwer in kaltem Ligroin (P., SU.; W.) und heißem Wasser (W.). — Das Natriumsalz nimmt unter Druck CO_2 langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 130—150° unter Bildung von phenanthrolkohlensaurem Salz auf, das bei 240—260° in 3-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(2) übergeht (WERNER, KUNZ, *B.* **35**, 4423). Verwendung zur Erzeugung von Azofarben auf der Faser: COLLI, *C.* **1903** II, 921. — Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 27. — **Pikrat** $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbes, ziemlich leicht zersetzliches Krystallpulver. F: 159° (W., *A.* **321**, 283).

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillieren der einige Zeit in geschmolzenem Zustande erhaltenen 6-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) im Vakuum (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 175). Durch Schütteln einer wäßr.-alkal. 3-Oxy-phenanthren-Lösung mit Methyljodid bei 100° (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4006). Durch Kochen von 3-Oxy-phenanthren in Methylalkohol mit Natriumalkoholat und überschüssigem Methyljodid (WERNER, *A.* **321**, 283). Durch Schütteln von 3-Oxy-phenanthren mit Kalilauge und Dimethylsulfat (W.). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 59° (P., K.), 61° (W.), 63° (P., Wo., B.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Ligroin (W.). — **Pikrat** $C_{15}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (P., Wo., B.; P., K.).

Äthyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (WERNER, *A.* **321**, 289). — Weiße Kryställchen (aus Methylalkohol). F: 46°.

Benzyläther $C_{21}H_{16}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-phenanthren, Natriumalkoholat und Benzylchlorid in absol. alkoh. Lösung beim Erwärmen (WERNER, *A.* **321**, 290). — Blättchen (aus Ligroin). F: 91—93°. Löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Ligroin und Aceton.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-phenanthren und Essigsäureanhydrid durch Kochen (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1821; WERNER, *A.* **321**, 291) oder durch Erhitzen auf 120—130° (W.). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 114—115° (P., S.; P., KLEIN, *B.* **34**, 4006), 115—116° (W.). Löslich in kaltem Alkohol und Äther (W.).

3-[Carboxymethoxy]-phenanthren, Phenanthryl-(3)-oxyessigsäure, Phenanthryl-(3)-ätherglykolsäure $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-phenanthren und Chloressigsäure in Gegenwart von 35%iger Kalilauge bei 120° (WERNER, *A.* **321**, 290). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 189—191°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Aceton.

Phosphorsäure-tri-[phenanthryl-(3)]-ester, Tri-[phenanthryl-(3)]-phosphat $C_{42}H_{27}O_4P = (C_{14}H_9\cdot O)_3PO$. *B.* Aus 3-Oxy-phenanthren und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von konz. Natronlauge (WERNER, *A.* **321**, 293). — Blättchen (aus Toluol). F: 180—182°.

x.x-Dibrom-3-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{10}OBr_2 = C_{14}H_7Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in Chloroform gelöstes 3-Methoxy-phenanthren (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4007). — Rötliche Nadeln (aus Eisessig). F: 150° (korr.).

x-Nitro-3-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von konz. (stickoxydfreier) Salpetersäure zu einer Lösung des 3-Methoxy-phenanthrens in Eisessig (WERNER, *A.* **321**, 285). — Citronengelhe Nadeln (aus Alkohol). F: 136,5—137°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig.

x-Nitro-3-äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthoxy-phenanthren und konz. Salpetersäure in Eisessig (WERNER, *A.* **321**, 290). — Gelhe Nadeln (ans Alkohol). F: 109—110°.

x.x-Dihrom-x-nitro-3-äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{11}O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_{14}H_6Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 g x-Nitro-3-äthoxy-phenanthren und 0,45 g Brom im geschlossenen Rohr hei 150° (HENSTOCK, *Soc.* **89**, 1531). — Grünlichgelhe Nadeln (aus Ligroin). F: 203°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

7. ***4-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(4)*** $C_{14}H_{10}O$ = [Strukturformel] OH

Methyläther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillieren von 4-Methoxy-phenanthren-carhonsäure-(9) unter 150 mm Druck (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1827). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — **Pikrat** $C_{15}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (korr.).

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 4-Methoxy-phenanthren mit Jodwasserstoff in Eisessig und Kochen des erhaltenen Oxyphenanthrens mit Acetanhydrid (P., J., *B.* **33**, 1828). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 58—59°.

x.x-Dibrom-4-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{10}OBr_2 = C_{14}H_7Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenanthren und Brom in Chloroform (P., J., *B.* **33**, 1828). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152° (korr.).

8. ***9-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{10}O$, s. Formel I, bezw. ***9-Oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), Phenanthron*** $C_{14}H_{10}O$, s. Formel II. *B.* Durch

I. [Strukturformel mit OH] II. [Strukturformel mit $CH_2\cdot CO$]

Eintragen von Zinkstauh in eine siedende Lösung von 10-Chlor-9-oxy-phenanthren in Essigsäure (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4222). Bei längerem Erwärmen einer Lösung von 10.10-Dichlor-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 654) in Eisessig auf 100—110°, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] **28**, 172). Bei kurzem Kochen von Phenanthrenchinon mit höchst konz. Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 770). Durch Verkochen der Diazoniumsalzlösung aus 9-Aminophenanthren (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* **36**, 2517). Durch Erhitzen von N-[Phenanthryl (9)]-urethan in Eisessiglösung mit konz. Salzsäure auf 130—140° (PSCHORR, SCHRÖTER, *B.* **35**, 2728). Aus Phenanthren-sulfonsäure-(9) durch Kalischmelze (WERNER, FREY, *A.* **321**, 298). Aus Phenanthranil $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot NH \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3189) oder Oxydihydrophenanthranil $\begin{matrix} C_6H_4\cdot CH — NH \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3239) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 697, 700). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und amorphem Phosphor (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1118).

Fast farhlose Krystalle, die sich heim Umlösen mehr oder weniger rasch durch Oxydation dunkel färhen (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1119; J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4222). Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 148—149° (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] **28**, 173), 152° (WERNER, FREY, *A.* **321**, 299), 152—153° (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1119). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (LA.; W., FR.); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser (W., FR.). Verflüssigt sich mit wenig sehr konz. Alkali zu einem dunkelgrünen Öl, das sich auf Zusatz von Wasser mit gelher Farhe und schwach grünlicher Fluorescenz löst (W., FR.). Löst sich in Alkalien mit grüner Farhe und wird daraus durch Säuren gefällt

(LA.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Phenanthrenchinon (W., FR.). Wird in geschmolzenem oder gelöstem Zustand leicht durch Luft oxydiert unter Bildung der Verbindung $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH\cdot C_6H_4\\ C_6H_4\cdot CO \quad OC - C_6H_4\end{array}$ (Syst. No. 790) (J., FI., *Soc.* 71, 1121). Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid Diphenanthryläther, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Phenanthrylacetat, mit Schwefelsäure und Methylalkohol Methyl-phenanthryl-äther (J., FI.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LA.). Beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 200—210° entstehen 9-Amino-phenanthren und Diphenanthrylamin (J., FI.). Phenylhydrazin wirkt bei 100° in alkoh. Lösung nicht ein, bei höherer Temperatur entsteht Diphenylen-indol $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_4\\ C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3093) (J., FI.). 9-Oxy-phenanthren reagiert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von Phenanthrenchinon-monophenylhydrazon (Syst. No. 2121) (W., FR.). — Kalte konz. Schwefelsäure löst 9-Oxy-phenanthren mit orangeroter Farbe (W., FR.). — Pikrat $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 185° (J., FI.), 183° (W., FR.).

9-Methoxy-phenanthren, Methyl-[phenanthryl-(9)]-äther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-phenanthren mit konz. Schwefelsäure und Methylalkohol bei 120—130° unter Druck (JAPP, FINDLAY, *Soc.* 71, 1122). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96—97°.

Di-[phenanthryl-(9)]-äther $C_{28}H_{18}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot C_{14}H_9$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, neben 9-Oxy-phenanthren und Bis-diphenylen-furan (JAPP, FINDLAY, *Soc.* 71, 1119). Beim 2-stdg. Erhitzen von 9-Oxy-phenanthren mit Zinkchlorid auf 210—220° (J., F.). Aus Oxydihydrophenanthranil beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° (J., KNOX, *Soc.* 87, 698). — Farblose Tafeln (aus Benzol). F: 210° (J., F.). — Pikrat $C_{28}H_{18}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Scharlachrote Tafeln. F: 148° (J., F.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Benzol (J., F.).

9-Acetoxy-phenanthren, Phenanthryl-(9)-acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-phenanthren und Essigsäureanhydrid (J., F., *Soc.* 71, 1122; WERNER, FREY, *A.* 321, 301). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 77° (W., FR.), 77—78° (J., FI.).

9-Propionyloxy-phenanthren, Phenanthryl-(9)-propionat $C_{17}H_{14}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-phenanthren und Propionsäureanhydrid bei 180° (WERNER, FREY, *A.* 321, 301). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 95°.

10-Chlor-9-oxy-phenanthren, 10-Chlor-phenanthrol-(9) $C_{14}H_9OCl = \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CCl\\ C_6H_4\cdot C\cdot OH\end{array}$ bezw. **10-Chlor-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10)** $C_{14}H_9OCl = \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CHCl\\ C_6H_4\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 10.10-Dichlor-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 654) mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 171) oder besser mit Zinn und rauchender Salzsäure (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 41, 4220). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 121° (SCH., LU.), 122—123° (LA.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwerer in Eisessig (LA.). Löst sich unzersetzt in warmer Kalilauge (LA.). — Oxydiert sich in feuchtem Zustande an der Luft (SCH., LU.). Die alkoh. Lösung färbt sich, wahrscheinlich durch Oxydation, beim Stehen grün, ebenso die Lösung in Alkalihydroxyden (SCH., LU.). Wird von Salpetersäure in 3-Nitro-phenanthrenchinon übergeführt (LA.; vgl. J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* 35, 3118; SCH., LU.). Wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu 9-Oxy-phenanthren reduziert (SCH., LU.). Wird beim Kochen mit alkoh. Ammoniak nicht verändert (LA.). Kochen mit konz. wäßr. NH_3 führt zu Bis-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-amin (SCH., LU.). — Pikrat $C_{14}H_9OCl + C_6H_3O_7N_3$. Zinnoberrote Prismen. F: 169—170° (SCH., LU.).

10-Chlor-9-acetoxy-phenanthren $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Chlor-9-oxy-phenanthren und siedendem Acetanhydrid (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 41, 4221). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 145—147°.

9. ***9-Oxymethylen-fluoren*** $C_{14}H_{10}O = \begin{array}{l}C_6H_4\\ C_6H_4\end{array}\!\!>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 9-Formyl-fluoren $\begin{array}{l}C_6H_4\\ C_6H_4\end{array}\!\!>CH\cdot CHO$, Syst. No. 654.

9-Acetoxymethylen-fluoren $C_{16}H_{12}O_2 = C_{13}H_8:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln der wäßr. Lösung der Kaliumverbindung des 9-Formyl-fluorens mit Acetanhydrid (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* 42, 789). — Farblose Täfelchen (aus Alkohol). F: 132—134°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$.

1. ***γ-Oxy-α.γ-diphenyl-α-propin, Phenyl-phenylacetylenyl-carbinol, α.γ-Diphenyl-propargylalkohol*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Phenylacetylen-Natrium und Benzaldehyd (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **134**, 356). Aus Phenylpropiolaldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Äther bei -5^0; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Essigsäure (MOUREU, *A. ch.* [8] 7, 549; BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1174). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 207—208° (M., *A. ch.* [8] **7**, 549); Kp_{15}: 208,5—209,5° (korr.) (B.). D_0^0: 1,1127; $D_4^{17,5}$: 1,0964 (B.); $D_4^{17,5}$: 1,0965 (M., *A. ch.* [8] 7, 549). $n_D^{17,5}$: 1,6173 (M., *A. ch.* [8] 7, 549; B.). — Wird durch Kochen mit $10^0/_0$igem alkoh. Kali in eine polymere Verbindung (Prismen, F: 247—248°) verwandelt (M., *Bl.* [3] **33**, 156). — $C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot MgBr + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolaldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther bei -5^0 (B., *Bl.* [3] **35**, 1175). Krystalle. Entwickelt an der Luft Äther. Wird durch verd. Essigsäure in α.γ-Diphenyl-propargylalkohol übergeführt.

2. ***9-Oxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 9-Oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-anthron-(9) $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 654.

3. ***Methanthrol*** $C_{15}H_{12}O = C_{15}H_{11}\cdot OH$. *B.* Entsteht (neben anderen Körpern) bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (Syst. No. 1087) (OUDEMANS, *A.* **170**, 267). — Krystallinisch. F: 122°. Leicht löslich in Äther und Kalilauge.

3. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$.

1. ***γ-Oxy-α.γ-diphenyl-α-butin, Methyl-phenyl-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zugabe von 11 g Acetophenon zu einer Aufschwemmung von Phenylacetylen-Natrium (aus 10 g Phenylacetylen) in absol. Äther und Zersetzung mit Schwefelsäure nach 14-stdg. Stehen in der Kälte (NEF, *A.* **308**, 281). Zu einem äquimolekularen Gemisch von 9 g Phenylacetylen und 10 g Acetophenon gibt man unter Kühlung und sorgfältigem Schütteln 2 g gepulvertes Kaliumhydroxyd, läßt 24 Stdn. bei 0° und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt trocknen Äther hinzu, leitet trocknes Kohlendioxyd ein und filtriert vom Kaliumcarbonat ab (BERTRAND, *Ж.* **37**, 657; *C.* **1905** II, 1020). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77° (N.; B.). Kp_{10}: 183—185° (B.); Kp_{18}: 190—198° (N.).

2. ***1-[4-Oxy-benzyl]-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{16}H_{14}O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}{>}\begin{matrix}CH\\CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ (with $C\!=\!CH$ bond).

1-[4-Methoxy-benzyl]-inden, 1-Anisyl-inden $C_{17}H_{16}O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}{>}\begin{matrix}CH\\CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ [1]). *B.* Durch Reduktion von 3-Anisal-inden (S. 710) in Äther mit Aluminiumamalgam (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 269). — Weiße Blättchen (aus Methylalkohol). F: 63—64°. Schwer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in den meisten anderen Solvenzien. — Durch mehrstündige Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von methylalkoholischem Kali entsteht 1-Benzyl-3-anisal-inden (S. 730).

3. ***10-Oxy-9-äthyl-anthracen, 10-Äthyl-anthranol-(9), ms-Äthyl-anthranol*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Äthyläther $C_{18}H_{18}O = C_2H_5\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 9-Äthoxy-anthracen und 10-Oxo-9.9-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) aus Anthranol durch Einw. von Äthyljodid und Kalilauge und wird als schwer lösliches Pikrat isoliert (GOLDMANN, *B.* **21**, 2506). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 77°. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol. Die verd. Lösungen fluorescieren blau. — Liefert mit CrO_3 und Essigsäure 9-Oxy-10-oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 753). — Pikrat

---

[1]) Die Konstitution ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von COURTOT (*A. ch.* [9] 5, 78) bewiesen worden; vgl. auch: THIELE, MERCK, *A.* **415**, 260; WÜEST, *A.* **415**, 302.

$C_{18}H_{18}O + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Wird durch viel Alkohol zersetzt.

4. ***9 oder 10-Oxy-1.3-dimethyl-anthracen, 1.3- oder 2.4-Dimethyl-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 9 oder 10-Oxo-1.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3- oder 2.4-Dimethyl-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_2(CH_3)_2$, Syst. No. 654.

5. ***9-Oxy-2.3-dimethyl-anthracen, 2.3-Dimethyl-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 9-Oxo-2.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.3-Dimethyl-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_2(CH_3)_2$. Syst. No. 654.

6. ***10-Oxy-10-methyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{16}H_{14}O$ = [Strukturformel: $C(:CH_2)$ / $C(CH_3)(OH)$]. *B.* Durch Kochen der Eisessiglösung des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1147). — Kanariengelbes Krystallpulver. F: 223°. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Bei längerem Kochen der Eisessiglösung entsteht eine Verbindung $C_{96}H_{74}O$ (?) [s. bei 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10)].

Methyläther $C_{17}H_{16}O = C_{16}H_{13}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 9.10-Dimethoxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10) im Vakuum auf 100° (G., St., *Bl.* [3] **33**, 1147). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Methylalkohol). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol.

7. ***9¹-Oxy-9-äthyl-phenanthren, Methyl-[phenanthryl-(9)]-carbinol*** $C_{16}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\cdot CH\\|\quad\quad\|\\C_6H_4\cdot C\cdot CH(OH)\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man führt 9-Brom-phenanthren durch Erhitzen mit Magnesium in einem Gemisch von Äther und Anisol in die Magnesiumverbindung über, versetzt dann mit Acetaldehyd und fügt nach Verdampfen des Äthers Eis und verd. Schwefelsäure hinzu (PSCHORR, *B.* **39**, 3128). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 137° (korr.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 9-Äthyl-phenanthren. Spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung eines amorphen (polymeren?) Produktes.

Acetat $C_{18}H_{16}O_2 = C_{14}H_9\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyl-phenanthryl-(9)-carbinol und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (PSCHORR, *B.* **39**, 3129). — Spieße (aus Äther). F: 100°. Kp_{12}: 230—235° (korr.). — Spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab unter Bildung eines amorphen (polymeren?) Produktes.

4. 10-Oxy-9-propyl-anthracen, 10-Propyl-anthranol-(9), ms-Propyl-anthranol $C_{17}H_{16}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Propyläther $C_{20}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 10-Oxo-9.9-dipropyl-anthracen-dihydrid-(9.10) beim Kochen von Anthranol mit Kalilauge und Propyljodid (HALLGARTEN, *B.* **22**, 1070). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 72°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Unlöslich in Alkalien. Die verd. Lösungen zeigen Fluorescenz. — Wird von verd. Chromsäure in der Kälte zu 9-Oxy-10-oxo-9-propyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 753) oxydiert. Mit heißer Chromsäurelösung entsteht Anthrachinon. — Pikrat $C_{20}H_{22}O + C_6H_3O_7N_3$. Violettrot. Zersetzt sich zwischen 90° und 100°.

5. 10-Oxy-9-benzyl-anthracen-oktahydrid $C_{21}H_{24}O$ =

$C_6H_{10}<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von 10-Oxo-9-benzyliden-anthracen-oktahydrid mit Natrium und Alkohol (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 124; *A. ch.* [8] **12**, 513). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelbrot. — Spaltet sich bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, in Wasser und 9-Benzyl-anthracenhexahydrid.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O$.

1. ***1-[x-Oxy-phenyl]-naphthalin, α-Naphthyl-phenol*** $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Ausschütteln einer α-Naphthalindiazoniumsalzlösung mit verflüssigtem Phenol und Erwärmen der Phenollösung auf 80—90° (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 825). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57°. Kp: ca. 345°. Krystallisiert aus Methylalkohol in monoklinprismatischen (PELIKAN; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 423) Krystallen der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O + CH_3 \cdot OH$.

2. ***1-Oxy-2-phenyl-naphthalin, 2-Phenyl-naphthol-(1)*** $C_{16}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Benzyl-isochinolin-jodmethylat beim Kochen mit 10—20%iger alkoh. Kalilauge im Wasserstoffstrom (DECKER, *A.* **362**, 317). — Wurde nicht rein isoliert. — Liefert mit Oxydationsmitteln Diphenyldinaphthon (s. nebenstehende Formel)

[Formel: O:C₁₀H₅(C₆H₅)—C₁₀H₅(C₆H₅):O]

3. ***2-[x-Oxy-phenyl]-naphthalin, β-Naphthyl-phenol*** $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem β-Naphthylamin und Phenol, wie α-Naphthyl-phenol (s. o.) (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 827). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 128° (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 827).

4. ***3-[4-Oxy-benzyliden]-inden, 3-[4-Oxy-benzal]-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C=CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ >CH \\ CH\end{smallmatrix}$.

3-[4-Methoxy-benzal]-inden, 3-Anisal-inden $C_{17}H_{14}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C=CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ >CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Neben 1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden (Syst. No. 588) aus Inden, Anisaldehyd und methylalkoholischem Kali (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 268). — Rotstichig gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 118—119°. Meist leicht löslich außer in Alkohol, Methylalkohol, Ligroin. — Wird durch Aluminiumamalgam in Äther zu 1-Anisyl-inden (S. 708) reduziert. Färbt konz. Schwefelsäure grünbraun.

2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. ***1-[α-Oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-α-naphthyl-keton mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (LEHNE, *B.* **13**, 359; CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 916) oder mit Zinkstaub und Alkali (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 504). Durch Kochen von Phenyl-α-naphthyl-keton mit alkoh. Kali (MONTAGNE, *R.* **27**, 359). Durch elektrolytische Reduktion von Phenyl-α-naphthyl-keton in alkal. Lösung an einer Bleikathode (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785). Aus Benzaldehyd und α-Naphthylmagnesiumbromid (ACREE, *B.* **37**, 2757). Durch Spaltung von Phenyl-α-naphthyl-benzoyl-carbinol mit alkoh. Kalilauge oder heißer Schwefelsäure, neben Benzoesäure (A.). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 85° (C.), 85—86° (A.), 86,5° (L.). Destilliert oberhalb 360° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (L.; C.), schwer in Ligroin (L.), unlöslich in Wasser (C.). Kann der Benzollösung durch konz. Schwefelsäure entzogen werden (A.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Lösung (L.; C.; A.), die durch wenig Wasser entfärbt wird (A.). — Bei der Einw. von P_2O_5 entsteht ein blauviolettes Produkt (L.). Mit P_2O_5 für sich oder in Benzol bei 120° entsteht Phenyl-α-naphthyl-keton (L.). Acetylaceton kondensiert sich mit Phenyl-α-naphthyl-carbinol zu [Phenyl-α-naphthyl-methyl]-acetylaceton $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$; analog reagieren andere Verbindungen mit sauren Methylengruppen (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292; *Bl.* [4] **3**, 1080).

2. ***2-[α-Oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-carbinol*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Reduktion des Phenyl-β-naphthyl-ketons mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung bei 60° (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 737). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Ligroin. Ist diamagnetisch. — Wird durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt.

3. ***1-Oxy-x-benzyl-naphthalin, x-Benzyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol, Benzylchlorid und Zink in Benzol (BAKUNIN,

BARBERIO, *G.* **33** II, 470). — Prismen (aus Benzol, wäßr. Alkohol oder Essigsäure). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Acetat $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Benzyl-naphthol-(1) und Acetylchlorid in Benzol (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 473). — Prismen. F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

x-Nitro-x-benzyl-naphthol-(1) $C_{17}H_{13}O_3N = C_{17}H_{12}(OH)\cdot NO_2$. *B.* Aus x-Benzyl-naphthol-(1) in Eisessig bei kurzem Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 477). — Gelbe Masse. Zersetzt sich bei 80—90°.

4. ***2-Oxy-x-benzyl-naphthalin, x-Benzyl-naphthol-(2)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol und Benzylchlorid mit Zink in Benzol oder Alkohol (BAKUNIN, ALTIERI, *G.* **33** II, 488). — F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

Acetat $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Benzyl-naphthol-(2) und Acetylchlorid in Benzol (BAKUNIN, ALTIERI, *G.* **33** II, 490). — Prismen (aus Alkohol). F: 40°.

5. ***1-Methyl-3-[4-oxy-benzyliden]-inden, 1-Methyl-3-[4-oxy-benzal]-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{17}H_{14}O = C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ \rangle CH\\ C{-}CH_3\end{matrix}$.

1-Methyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Methyl-3-anisal-inden $C_{18}H_{16}O = C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ \rangle CH\\ C{-}CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-inden (Bd. V, S. 520) und Anisaldehyd in Methylalkohol durch alkoh. Kalilauge (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 266). — Gelbe Blätter (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 113°. Schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig, Äther, sonst meist leicht löslich. — Färbt konz. Schwefelsäure violettblau.

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O$ =

[Strukturformel: Naphthalin- und Benzolring verbunden über CH(OH)]

B. Beim Behandeln von Chrysoketon mit Zink und Salzsäure (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* **18**, 1934). — Nadeln oder Blättchen. F: 166—167°. Sublimiert fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure rotviolett; die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure blau.

2. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}O$.

1. ***Methyl-bis-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{18}H_{14}O = (C_6H_5\cdot C\!:\!C)_2C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Phenylacetylen-magnesiumbromid (s. bei Phenylacetylen, Bd. V, S. 512) und Essigsäureäthylester (JOZITSCH, Ж. **34**, 102; *Bl.* [3] **28**, 923). — F: 110—110,5°.

2. ***2-Oxy-1.3-diphenyl-benzol, 2.6-Diphenyl-phenol*** $C_{18}H_{14}O = (C_6H_5)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Nitroso-2-oxy-1.3-diphenyl-benzol, 4-Nitroso-2.6-diphenyl-phenol $C_{18}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C_6H_2(OH)\cdot NO$ ist desmotrop mit 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) $(C_6H_5)_2C_6H_2(\!:\!O)\!:\!N\cdot OH$, Syst. No. 683.

5-Nitro-2-oxy-1.3-diphenyl-benzol, 4-Nitro-2.6-diphenyl-phenol $C_{18}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds und Dibenzylketon in alkoh.-alkal. Lösung (HILL, SOCH, *B.* **33**, 1241; H., *Am.* **24**, 5). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). F: 135—136° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — $KC_{18}H_{12}O_3N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Wird unter Rotfärbung langsam über Schwefelsäure, rascher bei 100° wasserfrei.

Methyläther, 4-Nitro-2.6-diphenyl-anisol $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2.6-diphenyl-phenol-Kalium und Methyljodid (HILL, *Am.* **24**, 7). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 152—153° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, sehr wenig in heißem Alkohol und Ligroin.

3. ***2-Oxy-1.4-diphenyl-benzol, 2.5-Diphenyl-phenol*** $C_{18}H_{14}O = (C_6H_5)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch Einw. wasserentziehender Mittel auf $\beta.\varepsilon$-Diphenyl-$\beta.\delta$-pentadien-α-carbonsäure, z. B. durch 4-stdg. Kochen mit Acetanhydrid; ist daher auch das Hauptprodukt der durch Kochen mit Acetanhydrid bewirkten Kondensation von Phenylbernsteinsäure und Zimtaldehyd (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1407). — Nadeln (aus Benzol); Tafeln (aus Alkohol). F: 194°. Verflüchtigt sich schon gegen 200°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther. Löslich in viel konz. wäßr. Alkali; die verd. Lösungen in alkoh. Kali fluorescieren bläulich. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom p-Diphenyl-benzol. Mit Diazobenzol entsteht ein schwer löslicher rotbrauner Azokörper.

Acetat $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 2.5-Diphenyl-phenols mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1409). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144°.

5-Brom-2-oxy-1.4-diphenyl-benzol, 4-Brom-2.5-diphenyl-phenol $C_{18}H_{13}OBr = (C_6H_5)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Diphenyl-phenol und Brom in Kohlenstofftetrachlorid (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1409). — Krystalle (aus Petroläther). F: 86°.

3.5-Dinitro-2-oxy-1.4-diphenyl-benzol, 4.6-Dinitro-2.5-diphenyl-phenol $C_{18}H_{12}O_5N_2 = (C_6H_5)_2C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf 2.5-Diphenyl-phenol in Eisessiglösung (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1410). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Schwer löslich in heißem Wasser. Stark sauer; die alkal. Lösungen sind intensiv gelb. — Färbt Wolle und Seide gelb. — $KC_{18}H_{11}O_5N_2$. Gelbe Nadeln.

3. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***2-Oxy-triphenylmethan, 2-Oxy-tritan, o-Benzhydryl-phenol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-triphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (O. SCHMIDT, Diss. Heidelberg [1898], S. 26; BAEYER, *A.* **354**, 169). Aus 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-tritan oder aus 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-triphenylcarbinol durch Kochen mit Eisessig und Jodwasserstoff (v. LIEBIG, KEIM, *J. pr.* [2] **76**, 276, 368; *A.* **360**, 216, 217). — Farblose Spieße (aus Benzol + Ligroin) (B.); Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol) mit Krystallalkohol, der an der Luft unter Verwittern entweicht (B.; v. L., K.). Schmilzt alkoholhaltig bei 76° (B.), alkoholfrei bei 124° (SCH.; B.). — Konz. Schwefelsäure färbt grünstichig gelb (v. L., K., *A.* **360**, 217). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° entsteht Diphenylmethan (SCH.).

Methyläther, 2-Methoxy-tritan $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-tritan, Natriummethylat und Methyljodid bei 130—140° (O. SCHMIDT, Diss. Heidelberg [1898], S. 28). Aus 2-Methoxy-triphenylcarbinol durch 3—4-stdg. Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig (SCH.; BAEYER, *A.* **354**, 169). Aus 2-Methoxy-tritan-α-carbonsäure durch Erhitzen (v. LIEBIG, KEIM, *J. pr.* [2] **76**, 276, 368; *A.* **360**, 215). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 113—114° (SCH.), 114° (B.), 116° (v. L., K.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig (v. L., K.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (v. L., K.).

Äthyläther, 2-Äthoxy-tritan $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-tritan, Natriumäthylat und Äthyljodid bei 130—140° (O. SCHMIDT, Diss. Heidelberg [1898], S. 29). Durch Reduktion von 2-Äthoxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (SCH.). Aus 2-Äthoxy-tritan-α-carbonsäure durch Erhitzen (v. LIEBIG, KEIM, *J. pr.* [2] **76**, 276, 368; *A.* **360**, 215). — Prismen (aus Alkohol). F: 63,5—64° (SCH.), 68° (v. L., K.). Löslich in Alkohol, Äther und warmem Ligroin (SCH.).

Acetat, 2-Acetoxy-tritan $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-tritan mit Essigsäureanhydrid (O. SCHMIDT, Diss. Heidelberg [1898], S. 31; *C.* **1899** I, 172). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (domatisch?) (SALOMON, *C.* **1899 I, 172**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 292). F: 81—82° (SCH.).

α-Chlor-2-methoxy-tritan, 2-Methoxy-tritylchlorid $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-triphenylcarbinol in Äther mit trocknem Chlorwasserstoff (BAEYER, *A.* **354**, 168). — Weiße Nädelchen. F: 126° (Zers.). — Unbeständig. Bildet an der Luft 2-Methoxy-triphenylcarbinol zurück.

2. ***3-Oxy-triphenylmethan, 3-Oxy-tritan, m-Benzhydryl-phenol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-triphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, *A.* **354**, 171). — Prismen (aus Ligroin). F: 106°.

3. ***4-Oxy-triphenylmethan, 4-Oxy-tritan, p-Benzhydryl-phenol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-tritan durch Diazotieren und Verkochen (O. FISCHER, FRÄNKEL, *A.* **241**, 367; vgl. O. FISCHER, G. FISCHER, *B.* **24**, 728). Durch 1—2-stdg. Kochen einer Eisessiglösung des 4-Oxy-triphenylcarbinols mit geraspeltem Zink (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **35**, 3137). Durch Kochen von Fuchson (Syst. No. 657) mit Zink

und Eisessig (B., H., *B.* **36**, 2337). Aus Benzhydrol und Phenol in Benzollösung in Gegenwart von Zinntetrachlorid (B., H., *B.* **35**, 3137 Anm. 2). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 110° (B., H., *B.* **35**, 3137), 118° (O. Fi., Fr.). Schwer löslich in Ligroin, 50%iger Essigsäure, sonst ziemlich leicht löslich (B., H., *B.* **35**, 3137); sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (O. Fi., Fr.)

Methyläther, 4-Methoxy-tritan $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Kali auf 4-Oxy-tritan (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3137). Durch Eintragen von Zinkstaub in eine siedende Eisessiglösung des 4-Methoxy-triphenylcarbinols (Baeyer, Villiger, *B.* **36**, 2790). — Prismen (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 61° (Bi., H.), 64—65° (Ba., V.). Ziemlich leicht löslich, außer in Wasser (Bi., H.).

Äthyläther, 4-Äthoxy-tritan $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid und Ätzkali auf 4-Oxy-tritan (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3137). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 4-α-Diäthoxy-tritan mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid (B., H., *B.* **35**, 3135) oder durch 4-stdg. Erhitzen desselben auf 150° (B., H., *B.* **36**, 3571). — Stark doppelbrechende Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 70—71°; in den meisten organischen Solvenzien in der Kälte löslich, in starkem Alkohol erst in der Wärme (B., H., *B.* **35**, 3135).

Acetat, 4-Acetoxy-tritan $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-tritan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3138). — Nadeln (aus Eisessig + wenig Wasser). F: 84°. Leicht löslich.

α-Chlor-4-methoxy-tritan, 4-Methoxy-tritylchlorid $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. 4-Methoxy-triphenylcarbinollösung (Bistrzycki, Herbst, *B.* **36**, 2335; Baeyer, Villiger, *B.* **36**, 2789). — Blätter oder Prismen (aus Äther). F: 122—123° (Bi., H.), 124° (Ba., V.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in heißem Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot (Bi., H.). — Spaltet sich bei 180—200° in Fuchson und Methylchlorid (Bi., H.). Mit benzolsulfinsaurem Natrium entsteht 4-Methoxy-α-phenylsulfon-tritan (Ba., V., *B.* **36**, 2791). Mit Anilin in Benzollösung bildet sich 4-Methoxy-α-anilino-tritan (Ba., V., *B.* **37**, 608). Durch Einw. von Phenylhydrazin und Oxydation erhält man 4-Methoxy-α-benzolazo-tritan (Syst. No. 2121) (Ba., V., *B.* **36**, 2790).

3.5-Dibrom-4-oxy-tritan $C_{19}H_{14}OBr_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-fuchson $(C_6H_5)_2C{:}C<\begin{matrix}CH{:}CBr\\CH{:}CBr\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 657) durch Einw. von geraspeltem Zink und Eisessig (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3139; vgl. Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3239). — Prismen (aus Eisessig). F: 131°; leicht löslich in kaltem Benzol, Äther, Chloroform, warmem Alkohol, siedendem Eisessig, schwer in siedendem Ligroin (B., H.).

3.5-Dibrom-4-äthoxy-tritan $C_{21}H_{18}OBr_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylieren des 3.5-Dibrom-4-oxy-tritans mit Äthyljodid, Ätzkali und Alkohol (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3139). Durch $^1/_4$-stdg. Kochen des 3.5-Dibrom-4-α-diäthoxy-tritans mit Essigsäureanhydrid (B., H.). — Sechsseitige Blättchen (aus ziemlich viel Alkohol). F: 132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-4-acetoxy-tritan $C_{21}H_{16}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-tritan durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3140). — Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 112—113°. Löslich in siedendem Alkohol.

3.5.α-Tribrom-4-oxy-tritan, 3.5-Dibrom-4-oxy-tritylbromid $C_{19}H_{13}OBr_3 = (C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Oxy-triphenylcarbinol in Eisessig mit Brom unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3243). Aus 3.5-Dibrom-fuchson (Syst. No. 657) und HBr in Eisessig (A., Sch.). — Nadeln (aus mit HBr gesättigtem Eisessig). Schmilzt bei 130—140° unter Abspaltung von HBr. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Wird von Wasser oder verd. Alkalien sowie von Anilin oder Dimethylanilin in 3.5-Dibrom-fuchson übergeführt.

Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dibenzhydryl-diphenylsulfon $C_{38}H_{30}O_2S = [(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 4.4'-Bis-dibrommethyl-diphenylsulfon (S. 427) und Benzol (Genvresse, *Bl.* [3] **11**, 506). — F: 68°. In jedem Verhältnis löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol. — Löst sich bei 0° in rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Hexanitroderivates.

4. ***α-Oxy-triphenylmethan, α-Oxy-tritan, Triphenylcarbinol, Tritanol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C \cdot OH$. *Bildung.* Durch Einw. von Chloroform und Aluminiumchlorid auf Benzol in Schwefelkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Norris, Mac Leod, *Am.* **26**, 500). Durch Erwärmen von 6 Gew.-Tln. Benzol mit 1 Gew.-Tl. Chloroform

und 1 Gew.-Tl. Eisenchlorid und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben Triphenylmethan (MEISSEL, *B.* **32**, 2422). Durch Behandlung von Benzol mit Chlorpikrin und Aluminiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben viel Triphenylmethan (ELBS, *B.* **16**, 1274; BOEDTKER, *Bl.* [4] **3**, 727). Neben Benzoesäure bei 14-tägiger Einw. von 14,5 Tln. Diäthyloxalat auf 47 Tle. Brombenzol, gelöst in 150 Tln. absol. Äther, in Gegenwart von 18,5 Tln. Natrium (FREY, *B.* **29**, 2516; vgl. NEF, *A.* **306**, 291; ACREE, *Am.* **29**, 594). Neben Benzoesäure aus 13 g Benzaldehyd, 31 g Brombenzol, gelöst in 100 g absol. Äther, und 7 g Natrium (FREY). Beim Erhitzen von Benzophenon mit der gleichen Menge trocknen, fein gepulverten Ätzkalis auf 170°, neben Benzol und Benzoesäure (DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 1131). Neben wenig Benzoesäure aus 12,8 g Benzophenon, 15,7 g Brombenzol, gelöst in 100 g absol. Äther, und 5 g Natrium (FREY). Durch Erwärmen von Triphenylessigsäure mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **39**, 839 Anm. 2). Aus Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther bei langsamem Einleiten von Kohlendioxyd, neben anderen Produkten (SCHROETER, *B.* **36**, 3006; **40**, 1584; vgl. R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 66). Durch Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf Chlorameisensäureäthylester, neben Benzoesäureäthylester (HOUBEN, *B.* **36**, 3087). Durch Behandeln einer absol.-äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid mit Phosgen (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 1588). Neben Thiobenzoesäure bei der Einw. von Kohlenoxysulfid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (WEIGERT, *B.* **36**, 1010). Durch Erwärmen von Phenylmagnesiumbromid mit Benzophenon (ACREE, *B.* **37**, 2755; GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2454 Anm. 6; R. MEY., TÖGEL). Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 1182; ULLMANN, MÜNZHUBER, *B.* **36**, 406). Durch Einw. von Natriumphenyl auf Benzophenon, Benzoylchlorid oder Benzoesäureäthylester (ACREE, *Am.* **29**, 594, 596, 601). Durch Einleiten von Luft in eine Lösung von Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ und nachfolgende Zersetzung mit Wasser (No., MAC LE.). Beim Kochen von Triphenylmethan mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* **7**, 1206). Durch Einw. von Chromylchlorid auf Triphenylmethan in Kohlenstofftetrachlorid und Zersetzung des entstandenen Niederschlages mit Wasser (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1637). Aus Triphenylmethan beim Zusatz kleiner Mengen roter rauchender Salpetersäure (D: ca. 1,48) bei Zimmertemperatur (SCHWARZ, *Am. Soc.* **31**, 849; vgl. SMITH, *Am.* **19**, 702). Aus Triphenylmethan und Diacetylorthosalpetersäure (Bd. II, S. 171) (PICTET, *C.* **1903** II, 1109). Durch Einw. von Wasser auf Tritylchlorid (Bd. V, S. 700), langsam in der Kälte, rasch in der Wärme (HEM.); entsteht daher auch durch Einw. von Wasser auf die Produkte, die sich aus Benzol und Kohlenstofftetrachlorid in Gegenwart von Eisenchlorid (MEISSEL, HINSBERG, *B.* **32**, 2422) oder Aluminiumchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 500) oder aus Perchlormethylformiat und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 311) bilden. Durch Eingießen der konz. schwefelsauren Lösung von Tritylchlorid in Wasser (GOMBERG, *Am.* **25**, 328). Beim Behandeln von Tritylbromid mit Wasser (HEM.) oder besser mit Sodalösung (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 374), oder durch Einw. von Wasser oder verd. Alkalien auf Trityljodid (GOM., *B.* **33**, 3159). Durch Lösen von Ditritylperoxyd in konz. Schwefelsäure (GOM., *B.* **33**, 3157). Aus der α-Magnesiumverbindung aus Tritylchlorid in Äther durch Zersetzung mit verd. Salzsäure im Wasserstoffstrom, wenn der zur Darstellung verwendete Äther Spuren von Feuchtigkeit enthielt (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4189; vgl. SCHM., *B.* **39**, 632; GRIGNARD, *Bl.* [4] **1**, 259). Durch Kochen von triphenylmethan-α-sulfonsaurem Natrium mit Salzsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3016). Aus Pararosanilin durch Diazotierung in alkoh.-salzsaurer Lösung und Einw. von Kupfer auf die Diazolösung (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **26**, 2225).

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 1,2 g Magnesium, 8 g Brombenzol und 40 g Äther) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 9,1 g Benzophenon in 25 g Äther, erwärmt ca. $^1/_2$ Stde., zersetzt mit Eis und Schwefelsäure und entfernt die Nebenprodukte durch Einleiten von Dampf; das zurückbleibende, fast reine Triphenylcarbinol krystallisiert man aus Benzol um; Ausbeute ca. 10 g (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 73). — Aus Tritylchlorid durch Kochen mit Sodalösung oder durch Schütteln der Benzollösung mit heißer Sodalösung oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser (SCHMIDLIN, Das Triphenylmethyl [Stuttgart 1914], S. 102).

Physikalische Eigenschaften. Trigonale (HENRIQUES, *Z. Kr.* **5**, 479; *J.* **1881**, 518; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 293; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 500) Krystalle (aus Benzol). Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol) (FREY, *B.* **28**, 2517; vgl. GOMBERG, *B.* **36**, 384 Anm. 4); über einen etwaigen Wassergehalt dieser Krystalle vgl. R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 68. F: 159° (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 271; R. MEY., Tö.), 161° (ELBS, *B.* **16**, 1275), 162—162,5° (FREY), 162,5° (FRIEDEL, CRAFTS; BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **35**, 3137 Anm.), 164° (BOEDTKER, *Bl.* [4] **3**, 727). Destilliert unzersetzt oberhalb 360° (HEMILIAN, *B.* **7**, 1206), bei 380° (FREY). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (HEM.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 288; ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 18; in Benzol: BILTZ, *Ph.*

Ch. **29**, 259; in Triphenylmethan: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 63. Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1495. Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. Molekulare Verbrennungswärme: 2340,0 Cal. (konst. Vol.), 2342,0 Cal. (konst. Druck) (SCHMIDLIN, *C. r.* **136**, 1561; *A. ch.* [8] **7**, 250). Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 442. Über Salzbildungsvermögen des Triphenylcarbinols s. u.

Chemisches Verhalten. $KMnO_4$ wirkt auf eine kalte alkoh. Lösung von Triphenylcarbinol nicht ein (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3031). Triphenylcarbinol destilliert unzersetzt über Natronkalk (HEMILIAN, *B.* **7**, 1207). Reduktion von Triphenylcarbinol zu Triphenylmethan erfolgt beim Kochen mit $ZnCl_2$ und Alkohol (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 2706), durch Behandlung mit Zink und Eisessig (HERZIG, WENGRAF, *M.* **22**, 613; HERZIG, *B.* **37**, 2107), durch Zinnschwamm und Salzsäure in Alkohol (ACREE, *B.* **37**, 616). Triphenylcarbinol liefert bei der Reduktion mit Zink, Stannochlorid und Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure 4-Benzhydryl-tetraphenylmethan $(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_3$ (ULLMANN, BORSUM, *B.* **35**, 2878; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 4712; **41**, 2421; Ж. **37**, 112; **40**, 1367). — Triphenylcarbinol wird von verd. Mineralsäuren nicht angegriffen (HEMILIAN, *B.* **7**, 1207). Starken Säuren gegenüber verhält sich Triphenylcarbinol wie eine schwache Base (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1195; GOMBERG, *B.* **35**, 2401), indem es unter Bildung salzartiger Verbindungen mehr oder weniger stark farbige Lösungen liefert. So entsteht beim Zusatz von rauchender Salzsäure zu der Lösung des Carbinols in Äther (KEHRMANN, WENTZEL, *B.* **34**, 3815), von konz. Salzsäure zu der Lösung in heißem Eisessig (GOMBERG, *B.* **36**, 384), sowie schließlich quantitativ beim Einleiten von HCl in die Benzollösung (G., *B.* **35**, 2401) Tritylchlorid (Bd. V, S. 700). Hierbei tritt in Äther eine vorübergehende, in Eisessig eine viel beständigere (KEHRMANN, WENTZEL, *B.* **34**, 3815) und namentlich in der Wärme intensive (G., *B.* **36**, 385 Anm.) Gelbfärbung der Lösung auf; die Lösung des Carbinols in Eisessig ist farblos (G., *B.* **36**, 385 Anm.). Triphenylcarbinol löst sich in konz. Schwefelsäure, sogar schon in 75—80$^0/_0$iger Schwefelsäure (ULLMANN, *B.* **35**, 1813), mit intensiv gelber Farbe und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung unverändert wieder aus (HEMILIAN, *B.* **7**, 1207; FREY, *B.* **28**, 2517). Eine Benzollösung des Carbinols gibt mit 1 Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure Lösungen von prächtig gelber Farbe; Verbindungen von ähnlicher Farbe entstehen in Äther (G., *B.* **35**, 2402). Triphenylcarbinol läßt sich der Benzollösung durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure entziehen (U., *B.* **35**, 1813). Es löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd gelb und erweist sich in der Lösung als Elektrolyt (WALDEN, *B.* **35**, 2022). Die Farbigkeit der Lösungen des Triphenylcarbinols in Säuren ist nach BAEYER, VILLIGER (*B.* **35**, 1195, 3031; **40**, 3087; vgl. ferner SCHLENK, *A.* **368**, 297) auf „Halochromie“ zurückzuführen, während nach KEHRMANN, WENTZEL (*B.* **34**, 3818; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **39**, 2482) und nach GOMBERG (*B.* **40**, 1871; vgl. dagegen BAEYER, *B.* **40**, 3087) in Lösung Umlagerung in Verbindungen von chinoider Struktur erfolgt, welche von der „Chinocarboniumbase“ $(C_6H_5)_2C{:}\langle\;\rangle{<}^{H}_{OH}$ abzuleiten sind[1]). Triphenylcarbinol liefert mit PCl_5 (HEMILIAN, *B.* **7**, 1207) oder mit $SiCl_4$ in Benzol oder Ligroin bei 40° (DILTHEY, *B.* **36**, 924) Tritylchlorid. Verbindet sich in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Natriumdisulfit langsam zu triphenylmethan-α-sulfonsaurem Natrium (B., V., *B.* **35**, 3016). Triphenylcarbinol reagiert mit Hydroxylamin in Eisessig unter Bildung von β.β(?)-Ditrityl-hydroxylamin (Syst. No. 1935) (MOTHWURF, *B.* **37**, 3150; vgl. B., V., *B.* **35**, 3017). Beim Eintragen von Triphenylcarbinol in gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht ein weißes amorphes Produkt (B., V., *B.* **38**, 2779). Triphenylcarbinol gibt beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure 9-Phenyl-fluoren, manchmal daneben auch Triphenylmethan (KLIEGL, *B.* **38**, 287). — Beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 entstehen Diphenyl und Triphenylmethan (HEMILIAN, *B.* **7**, 1209). Triphenylcarbinol wird durch Methylalkohol bei Ausschluß von Säuren nur langsam ätherifiziert (STRAUS, HÜSSY, *B.* **42**, 2177). Reagiert mit Phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Bildung von 4-Oxy-tetraphenylmethan (B., V., *B.* **35**, 3016). Triphenylcarbinol bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert und liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid nur Tritylchlorid (GOMBERG, DAVIS, *B.* **36**, 3925; vgl. DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 343). Triphenylcarbinol wird durch Erhitzen mit Malonsäure in Tritylessigsäure, durch Erhitzen mit Cyanessigsäure in zwei isomere Tritylcyanessigsäuren $(C_6H_5)_3C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ verwandelt (FOSSE, *Bl.* [3] **35**, 1016; *C. r.* **145**, 197). Reagiert beim Erhitzen mit Malonsäuredimethylester unter Bildung von Tritylmalonsäuredimethylester, beim Erhitzen mit Malonsäurediäthylester z. T. unter Bildung von Tritylmalonsäurediäthylester, z. T. unter Bildung von

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] begründet HANTZSCH (*B.* **54**, 2578) für die farbigen salzartigen Säurederivate des Triphenylcarbinols die Auffassung als Komplexsalze. Hiernach wäre z. B. das gelbbraune echte Salz der Perchlorsäure, das Tritylperchlorat (S. 717), zu formulieren als $[(C_6H_5)_3C]ClO_4$; es ist isomerisierbar zu dem (in festem Zustande nicht isolierbaren) farblosen Pseudosalz, dem Perchlorsäuretritylester $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot ClO_3$.

Triphenylmethan (F., *C. r.* **145**, 1292). Gibt mit Phenylisocyanat keinen Carbanilsäureester (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 141). Triphenylcarbinol liefert bei kurzem Kochen mit Anilin in Eisessig α-Anilino-tritan, bei längerer Einw. eine bei 224—226° schmelzende krystallinische Verbindung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3016). Dagegen entsteht beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in Eisessig 4-Amino-tetraphenylmethan (ULLMANN, MÜNZHUBER, *B.* **36**, 407). Läßt man Triphenylcarbinol mit Phenylhydrazin in Eisessig im offenen Kolben eine Woche stehen, so bildet sich α-Benzolazo-tritan (B., V., *B.* **35**, 3017). Beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit Pyrrol in Eisessig unter Rückfluß entsteht Trityl-pyrrol (Syst. No. 3093) (KHOTINSKY, PATZEWITCH, *B.* **42**, 3104).

Äther des Triphenylcarbinols.

α-Methoxy-tritan, Methyl-trityl-äther $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Tritylchlorid und Methylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 503). — Tafeln (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (WÜLFING, *Z. Kr.* **25**, 459; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 295). F: 82° (F., C.).

α-Äthoxy-tritan, Äthyl-trityl-äther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Tritylchlorid mit Alkohol (HEMILIAN, *B.* **7**, 1208). Aus Trityljodid-pentajodid oder Tritylbromid-pentajodid und Alkohol auf dem Wasserbade in Gegenwart von wenig Zink oder molekularem Silber (GOMBERG, *B.* **35**, 1834). Durch vorsichtiges Erwärmen von Triphenylcarbinol mit Alkohol und Schwefelsäure (MAMONTOW, Ж. **29**, 232; *C.* **1897** II, 408). Durch Einw. 3%iger alkoh. Salzsäure auf Triphenylcarbinol (HERZIG, WENGRAF, *M.* **22**, 610). Beim Erhitzen von α.α-Ditrityl-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1307) mit alkoh. Kali (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* **227**, 114). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol); Tafeln oder Säulen (aus Äther). Monoklin prismatisch (HINTZE, *J.* **1884**, 462; WÜLFING, *Z. Kr.* **25**, 461; v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 638; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 296). F: 78—80° (HER., WE.), 82—83° (Go.), 83° (A., K.). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol (HEM.); in Benzol viel leichter löslich als Triphenylcarbinol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 502). — Wird durch verd. Säuren leicht verseift, ist aber gegen Alkalien vollkommen resistent (HER., WE.). Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid nur Tritylchlorid (Go.; Go., DAVIS, *B.* **36**, 3924).

α-Propyloxy-tritan, Propyl-trityl-äther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Propylalkohol und Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen (MAMONTOW, Ж. **29**, 233; *C.* **1897** II, 408). — Drusen (aus Alkohol-Äther). F: 56°.

α-Phenoxy-tritan, Phenyl-trityl-äther $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenolkalium und Tritylchlorid (BAEYER, *B.* **42**, 2625). — Sechsseitige Blättchen oder Prismen (aus Äther-Petroläther). F: 103°. Leicht löslich in heißem Äther, schwer in Petroläther. — Sehr unbeständig gegen Säuren, jedoch sehr beständig gegen Alkalien.

Ester des Triphenylcarbinols mit organischen Säuren.

α-Acetoxy-tritan, Tritylacetat $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Tritylchlorid und Silberacetat (GOMBERG, *B.* **35**, 1835) in Benzol bei Siedehitze sowie beim längeren Schütteln in Benzol oder Äther bei Zimmertemperatur (G., DAVIS, *B.* **36**, 3926). — Krystalle (aus Ligroin und Essigester). F: 87—88° (G.; G., D.). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (G., D.). — Wird durch Wasser oder Alkohol leicht zu Triphenylcarbinol bezw. seinem Äthyläther zersetzt (G., D.). Liefert bei gelindem Erwärmen mit Acetylchlorid Tritylchlorid (G., D.).

Fumarsäure-ditritylester $C_{42}H_{32}O_4 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von fumarsaurem Silber mit Tritylchlorid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 201). — Nadeln mit 1 Mol. CCl_4 (aus Kohlenstofftetrachlorid). Verliert beim Trocknen bei 100° CCl_4 und schmilzt dann bei 152—153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem CCl_4. Zersetzt sich bei ca. 200° unter CO_2-Abgabe.

Peroxyd des Triphenylcarbinols.

Bis-triphenylmethyl-peroxyd, Ditritylperoxyd $C_{38}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff in eine Lösung von Triphenylmethyl in Benzol oder Schwefelkohlenstoff (GOMBERG, *B.* **33**, 3154), neben einem gelben, sauerstoffreicheren Öl (G., *B.* **34**, 2731). Über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion vgl. GOMBERG, CONE, *B.* **37**, 3541. Durch Einw. des Luftsauerstoffs auf die Lösungen des Trityljodids, neben Triphenylcarbinol (G., *B.* **35**, 1836). Entsteht neben Triphenylcarbinol, wenn man in ein Gemisch der Lösung von Tritylchlorid in der eben hinreichenden Menge Benzol mit einer 10%igen Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser Kohlendioxyd einleitet, bis alles Benzol verdampft ist (G., *B.* **33**, 3155). — Sechsseitige, stark lichtbrechende, farblose Krystalle (aus heißem Schwefelkohlenstoff). F: 185° bis

186° (G., *B.* **33**, 3155). Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser, wenig und nicht ohne Zersetzung löslich in heißem Benzol und Toluol, löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; 1 g löst sich in ca. 150 ccm heißem Schwefelkohlenstoff (G., *B.* **33**, 3154). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 4632,8 Cal., bei konst. Druck: 4636 Cal. (SCHMIDLIN, *C. r.* **139**, 733; *A. ch.* [8] **7**, 251). Bildungswärme: SCH.; vgl. G., C., *B.* **37**, 3542. — Ist an der Luft völlig beständig, zersetzt sich aber allmählich beim Erhitzen seiner Lösungen (G., *B.* **33**, 3155). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension in siedendem Kohlenstofftetrachlorid in Gegenwart von Jod entstehen Tritylchlorid und in geringer Menge Benzophenonchlorid und 2.4'-Dichlor-benzophenon (?) (G., C.). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 125° bis 135° entsteht Benzophenonchlorid neben wenig 9-Phenyl-fluoren (G., C.). Mit 1 Mol.-Gew. Brom in warmem Kohlenstofftetrachlorid entsteht Tritylbromid (G., C.). Überschüssiges Brom wirkt auf eine Suspension des Peroxyds in Chloroform unter Bildung von Tritylbromid-pentabromid ein (G., C.). Aus Triphenylmethylperoxyd, Brom und überschüssigem Jod in Chloroform entsteht Tritylbromid-pentajodid (G., C.). Das Peroxyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe unter Entstehung von Triphenylcarbinol und anderen Produkten (G., *B.* **33**, 3157; G., C.).

„Ester" bezw. „Salze" des Triphenylcarbinols mit anorganischen Sauerstoffsäuren.

(Vgl. im Artikel Triphenylcarbinol die Angaben über Verhalten gegen Säuren, S. 715.)

Triphenylmethylperchlorat, Tritylperchlorat $C_{19}H_{15}O_4Cl = [(C_6H_5)_3C]ClO_4$. *B.* Aus Tritylchlorid und Silberperchlorat in Nitrobenzol-Benzol (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 194). Man saugt durch ein Gemisch von Triphenylcarbinol in Nitrobenzol und 71%iger Überchlorsäure warme Luft, bis alles Wasser entfernt ist, und fällt dann mit Benzol (G., C.). Durch Einw. von 71%iger Überchlorsäure auf die stark gekühlte Lösung des Triphenylcarbinols in Acetanhydrid (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4861). — Existiert nach G., C. in zwei krystallinischen Modifikationen, einer gelbbraunen und einer roten, von denen die erste durch Überschichten mit heißem Äther oder Benzol in die zweite verwandelt werden kann; F: 150°. Bildet nach H., K. oktaederähnliche Krystalle, die im durchfallenden Licht braungelb bis braunrot, im reflektierten Licht bläulich glänzend erscheinen und Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben zeigen. Zieht an der Luft begierig Wasser an, indem es sich heller rot färbt und zunächst in das wasserhaltige Salz, schließlich in Triphenylcarbinol und Überchlorsäure übergeht (H., K.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Eisessig, reichlich in heißem Eisessig mit rotgelber Farbe; die Lösung wird beim Erkalten blaßgelb; absol. Alkohol löst sofort farblos (H., K.). — **Wasserhaltiges Perchlorat** $C_{19}H_{15}O_4Cl + H_2O$. *B.* Aus Triphenylcarbinol in Äther und 71%iger Überchlorsäure (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4858). Tiefgelbe, bläulich glänzende Oktaeder. Verpufft schwach beim Erhitzen. Absol. Alkohol löst ohne Färbung; Chloroform und Benzol lösen in der Hitze teilweise gelb; heißer Eisessig löst rotgelb; die Lösung wird beim Erkalten heller. Wasser und Natronlauge spalten sofort in die Komponenten. — **Doppelverbindung aus Tritylperchlorat und Tritylchlorid** $C_{19}H_{15}O_4Cl + 2C_{19}H_{15}Cl$. *B.* Man setzt 5 ccm 71%iger Perchlorsäure zur äther. Lösung von 2 g Tritylchlorid und dunstet in einer HCl-Atmosphäre über H_2SO_4 ein (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4862). — Schwach doppelbrechende oktaederähnliche Krystalle von citronengelber Farbe und hellbläulichem Glanz. Löst sich in absol. Alkohol sehr schnell unter Entfärbung; löslich in Acetanhydrid mit goldgelber Farbe; kaum löslich in Äther. Wasser zersetzt unter Bildung von Triphenylcarbinol und Tritylchlorid.

Bis-triphenylmethyl-sulfat, Ditritylsulfat $C_{38}H_{30}O_4S = [(C_6H_5)_3C]_2SO_4$. *B.* Aus Tritylchlorid mit Silbersulfat in flüssigem Schwefeldioxyd (GOMBERG, CONE, *B.* **37**, 3543) oder Benzol (G., *B.* **40**, 1849). — Dunkelrot. Bildet intensivrote Lösungen, die an trockner Luft stabil sind, sich aber beim Zutritt von Feuchtigkeit infolge von Hydrolyse entfärben (G., C.). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1494. Besitzt gemäß seinem Leitvermögen in flüssigem Schwefeldioxyd salzartigen Charakter (G., C.).

Bis-triphenylmethyl-chromat, Ditritylchromat $C_{38}H_{30}O_4Cr = [(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$. *B.* Durch Einw. von Silberchromat auf Tritylchlorid in Benzol (GOMBERG, *B.* **35**, 2402). — Gelbrote Krystalle. Schwärzt sich bei 145°, schmilzt bei 174°.

Substitutionsprodukte des Triphenylcarbinols.

2-Chlor-α-oxy-tritan, Diphenyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-tritanol $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot OH$. F: 91° (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1466).

Bis-[2-chlor-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von molekularem Silber und von Luft auf eine Lösung von 2-Chlortritylchlorid in Benzol (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3288). — F: 150°.

4-Chlor-α-oxy-tritan, Diphenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-tritanol $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3278). Aus 4-Chlor-tritylchlorid durch Hydrolyse mit Schwefelsäure (G., C.). — Krystalle. F: 85°.

Bis-[4-chlor-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von molekularem Silber und Luft auf eine Benzollösung von 4-Chlor-tritylchlorid (GOMBERG, *B.* **37**, 1635). Aus 4-Chlor-tritylchlorid und Na_2O_2 (G.). — F: 165°. Unlöslich in Äther.

[4-Chlor-trityl]-perchlorat $C_{19}H_{14}O_4Cl_2 = [(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C]ClO_4$. *B.* Entsteht analog wie Tritylperchlorat (S. 717) (G., CONE, *A.* **370**, 195). — Rote Krystalle. F: 142—144°.

4.4'-Dichlor-α-oxy-tritan, Phenyl-bis-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dichlor-tritanol $C_{19}H_{14}OCl_2 = (C_6H_5)(C_6H_4Cl)_2C\cdot OH$. *B.* Aus dem Eisendoppelsalz des 4.4'-Dichlor-tritylchlorids durch angesäuertes Wasser (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3280). Aus 4.4'-Dichlor-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (G., C.). — Opake Klumpen (aus Petroläther). F: 87° (G., C., *B.* **39**, 1466, 3280).

2.4'.4''-Trichlor-α-oxy-tritan, [2-Chlor-phenyl]-bis-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 2.4'.4''-Trichlor-tritanol $C_{19}H_{13}OCl_3 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 2.4'.4''-Trichlor-tritylchlorid durch Kochen mit Wasser oder 10%iger $NaHCO_3$-Lösung (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3282). Bei der Einw. von p-Chlor-jodbenzol auf 2.4'-Dichlor-benzophenon und Magnesium in Äther (G., C.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 111,5—112,5°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4.4'-Dichlor-benzophenon. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht 2.4'.4''-Trichlor-tritan.

2.4'.4''-Trichlor-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[2.4'.4''-trichlor-trityl]-äther $C_{21}H_{17}OCl_3 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 2.4'.4''-Trichlor-tritylchlorids in Alkohol mit Natriumäthylat (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3282). — F: 40° (unscharf). Ziemlich löslich in Alkohol und Petroläther, sonst sehr leicht löslich.

Bis-[2.4'.4''-trichlor-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_2Cl_6 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Cl)_3$. *B.* Durch Behandeln von 2.4'.4''-Trichlor-tritylchlorid in Benzol mit molekularem Silber unter Durchleiten von Luft (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3288). — Krystalle (aus Benzol durch Petroläther). F: 140°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

4.4'.4''-Trichlor-α-oxy-tritan, Tris-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4.4'.4''-Trichlor-tritanol $C_{19}H_{13}OCl_3 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Oxydieren von 4.4'.4''-Trichlor-tritan mit CrO_3 in Eisessig (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 337). Aus p-Chlor-jodbenzol, Magnesium und p-Chlor-benzoesäure-methylester in Äther (BAEYER, *B.* **38**, 585). — Prismen (aus Ligroin); Tafeln (aus Alkohol oder Äther + Ligroin). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **46**, 276). F: 98° (F., H.), 98—99° (B.). D^{18}: 1,423 (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol (F., H.); leicht löslich, außer in kaltem Ligroin (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin Triphenylpararosanilin (B.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe (F., H.), etwas rötlicher als Triphenylcarbinol (B.).

4.4'.4''-Trichlor-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[4.4'.4''-trichlor-trityl]-äther $C_{21}H_{17}OCl_3 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.4'.4''-Trichlor-tritylchlorid durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (BAEYER, *B.* **38**, 1163). — Prismen mit schiefen Endflächen (aus Chloroform + Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Bis-[4.4'.4''-trichlor-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_2Cl_6 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Cl)_3$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von Silber und Luft auf 4.4'.4''-Trichlor-tritylchlorid in Benzol (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3288). — Prismen (aus Benzol) mit 2 Mol. Krystallbenzol. F: 182°. Schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

[4.4'.4''-Trichlor-trityl]-perchlorat $C_{19}H_{12}O_4Cl_4 = [(C_6H_4Cl)_3C]ClO_4$. Zur Konstitution vgl.: STIEGLITZ, BARNARD, *Am. Soc.* **27**, 1017; BAEYER, *B.* **40**, 3084 [1]). — *B.* Entsteht analog wie Tritylperchlorat (S. 717) (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 195). — Braunrote, violett schillernde Plättchen. F: 172—174° (G., C.).

[4.4'.4''-Trichlor-trityl]-polysulfat $C_{19}H_{13}O_4Cl_3S + xH_2SO_4 = [(C_6H_4Cl)_3C]SO_4H + xH_2SO_4$. Zur Konstitution vgl.: STIEGLITZ, BARNARD, *Am. Soc.* **27**, 1017; BAEYER, *B.* **40**, 3084 [1]). — *B.* Man gibt die Lösung von 2 g 4.4'.4''-Trichlor-α-oxy-tritan in wenig Chloral zu einem Gemisch von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure in wenig Chloral und fügt Chloroform hinzu (BAEY., *B.* **38**, 1161). Aus 4.4'.4''-Trichlor-α-oxy-tritan und Schwefelsäure in Benzol und Dimethylsulfat (GOMBERG, *B.* **40**, 1855). — Braune Prismen oder Nadeln mit grünblauem Oberflächenschimmer. Hygroskopisch (G.). Kaum löslich in Benzol, schwer in kaltem, leicht in warmem Dimethylsulfat (G.). — Wird von Wasser zerlegt unter Bildung

---

[1]) Vgl. ferner die Anmerkung auf S. 715 dieses Bandes.

von 4.4'.4''-Trichlor-α-oxy-tritan, von Alkohol unter Bildung von dessen Äthyläther (BAEY., *B.* **38**, 1161). Verhalten gegen Silbersalze: BAEY., *B.* **38**, 570, 586; G.

Bis-[3-brom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Br)(C_6H_5)_2$. *B.* Man löst 3-Brom-tritylchlorid in Benzol, fügt molekulares Silber hinzu und leitet Luft ein (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3288). — F: 170°.

4-Brom-α-oxy-tritan, Diphenyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-tritanol $C_{19}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C\cdot OH$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 4-Brom-tritylchlorid mit einem Gemisch aus Eisessig und H_2SO_4 (3 : 1) und Eingießen in Wasser (CONE, LONG, *Am. Soc.* **28**, 519). Aus 4-Brom-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3279). — Krystalle. F: 74° (C., L.; G., C.).

Bis-[4-brom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Br)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von molekularem Silber und Luft auf eine Benzollösung von 4-Brom-tritylchlorid (GOMBERG, *B.* **37**, 1635). Eine Lösung von 4-Brom-tritylchlorid in Benzol wird mit einer Na_2O_2-Lösung geschüttelt (CONE, LONG, *Am. Soc.* **28**, 519; G.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 171,5—173,5° (C., L.). Schwer löslich in Äther und Petroläther (C., L.).

[4-Brom-trityl]-perchlorat $C_{19}H_{14}O_4ClBr = [(C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C]ClO_4$. *B.* Entsteht analog wie Tritylperchlorat (S. 717) (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 195). — Rote, bläulich schimmernde Krystalle. F: 151°.

4.4'-Dibrom-α-oxy-tritan, Phenyl-bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dibrom-tritanol $C_{19}H_{14}OBr_2 = (C_6H_5)(C_6H_4Br)_2C\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3280). — F: 110° (G., C., *B.* **39**, 1466, 3280). Leicht löslich in Petroläther (G., C., *B.* **39**, 3280).

Bis-[4.4'-dibrom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{26}O_2Br_4 = (C_6H_5)(C_6H_4Br)_2C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Br)_2(C_6H_5)$. *B.* Durch gleichzeitige Einw. von molekularem Silber und von Luft auf eine Benzollösung von 4.4'-Dibrom-tritylchlorid (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3288). — F: 174°.

2.4'.4''-Tribrom-α-oxy-tritan, [2-Brom-phenyl]-bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 2.4'.4''-Tribrom-tritanol $C_{19}H_{13}OBr_3 = (C_6H_4Br)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brombenzol und Aluminiumchlorid auf Kohlenstofftetrachlorid, Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Eiswasser und Behandlung mit Wasserdampf, neben viel 4.4'.4''-Tribrom-α-oxy-tritan (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3284). — Opake knopfartige Gebilde. F: 134°.

2.4'.4''-Tribrom-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[2.4'.4''-tribrom-trityl]-äther $C_{21}H_{17}OBr_3 = (C_6H_4Br)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 2.4'.4''-Tribrom-tritylchlorids mit Natriumäthylat in Alkohol (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3286). — Schmilzt unscharf bei 75—80°. Ziemlich leicht löslich, außer in kaltem Petroläther.

Bis-[2.4'.4''-tribrom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_2Br_6 = (C_6H_4Br)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Br)_3$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von molekularem Silber und von Luft auf eine Lösung von 2.4'.4''-Tribrom-tritylchlorid in Benzol (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3289). Beim Schütteln einer Lösung von 2.4'.4''-Tribrom-tritylchlorid in Benzol mit einer 10%igen Natriumsuperoxydlösung (G., C.). — F: 153°. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

4.4'.4''-Tribrom-α-oxy-tritan, Tris-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4.4'.4''-Tribrom-tritanol $C_{19}H_{13}OBr_3 = (C_6H_4Br)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Oxydieren von 4.4'.4''-Tribrom-tritan mit CrO_3 in Eisessig (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 337). Aus Kohlenstofftetrachlorid, Brombenzol und Aluminiumchlorid in der bei dem gleichzeitig entstehenden 2.4'.4''-Tribrom-α-oxy-tritan angegebenen Weise (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3284; BAEYER, *B.* **40**, 3087). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin); Säulen (aus Alkohol). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **46**, 277; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 294). F: 131° (G., C.; B.), 133° (F., H.). D: 1,847 (J.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (F., H.). Wird durch konz. Schwefelsäure gelb (F., H.).

4.4'.4''-Tribrom-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[4.4'.4''-tribrom-trityl]-äther $C_{21}H_{17}OBr_3 = (C_6H_4Br)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4.4'.4''-Tribrom-tritylchlorid mit Natriumäthylat in Alkohol (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3286). — Krystalle (aus Benzol + wenig Petroläther). F: 206°. Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, schwer in kaltem Benzol, kaum in Alkohol und Petroläther.

Bis-[4.4'.4''-tribrom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_2Br_6 = (C_6H_4Br)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4Br)_3$. *B.* Durch Einw. von molekularem Silber auf 4.4'.4''-Tribrom-tritylchlorid in Benzol unter Einleiten von Luft (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3289). Aus demselben Chlorid und Na_2O_2 in Benzol (G., C.). — F: 192°. Schwer löslich in kaltem Benzol, Petroläther, Äther.

[4.4'.4''-Tribrom-trityl]-perchlorat $C_{19}H_{12}O_4ClBr_3 = [(C_6H_4Br)_3C]ClO_4$. *B.* Entsteht analog dem Tritylperchlorat (S. 717) (G., C., *A.* **370**, 195). — Dunkle Krystalle. F: 174—175°.

[4.4'.4''-Tribrom-trityl]-polysulfat $C_{19}H_{13}O_4Br_3S + xH_2SO_4 = [(C_6H_4Br)_3C]SO_4H + xH_2SO_4$. *B.* Aus 4.4'.4''-Tribrom-α-oxy-tritan und Schwefelsäure in Benzol und Dimethyl-

sulfat (GOMBERG, *B.* **40**, 1854). — Rote hygroskopische Krystalle; im durchscheinenden Licht rot, im reflektierten irisierend. Leicht löslich in warmem Dimethylsulfat. — Einw. von Silbersalzen: G.

Bis-[4-jod-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2I_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_4I)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4I)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von molekularem Silber und von Luft auf die Lösung von 4-Jod-tritylchlorid in Benzol (GOMBERG, *B.* **37**, 1635). Läßt sich auch aus 4-Jod-tritylchlorid und Na_2O_2 erhalten (G.). — F: 169°.

4.4'.4''-Trijod-α-oxy-tritan, Tris-[4-jod-phenyl]-carbinol, 4.4'.4''-Trijod-tritanol $C_{19}H_{13}OI_3 = (C_6H_4I)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Oxydieren von 4.4'.4''-Trijod-tritan mit CrO_3 in Eisessig (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 338). Aus diazotiertem Pararosanilin und Jod-Jodkalium (BAEYER, *B.* **38**, 589). Reinigung des Rohproduktes: B., *B.* **38**, 1160. — Nadeln oder Prismen mit Krystallmethylalkohol (aus Methylalkohol); fast quadratische Tafeln (aus Äther + Ameisensäure) (B., *B.* **38**, 589). Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (JAEGER, *Z. Kr.* **46**, 278; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 294). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol triklin pinakoidal; D^{17}: 2,079 (J.). F: 155° (F., H.), 162—163° (B., *B.* **38**, 589, 1161). Leicht löslich, außer in Wasser (F., H.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 288. — Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht salzsaures Triphenylpararosanilin (B., *B.* **38**, 590). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot und gibt eine fuchsinrote Lösung (F., H.).

4.4'.4''-Trijod-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[4.4'.4''-trijod-trityl]-äther $C_{21}H_{17}OI_3 = (C_6H_4I)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.4'.4''-Trijod-tritylchlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (BAEYER, *B.* **38**, 1163). — Weiße, an den Enden zugespitzte Prismen. F: 223°.

[4.4'.4''-Trijod-trityl]-polysulfat $C_{19}H_{13}O_4I_3S + xH_2SO_4 = [(C_6H_4I)_3C]SO_4H + xH_2SO_4$. Zur Zusammensetzung vgl. GOMBERG, *B.* **40**, 1855. Zur Konstitution vgl.: STIEGLITZ, BARNARD, *Am. Soc.* **27**, 1017; BAEYER, *B.* **40**, 3084[1]). — *B.* Man gibt die Lösung von 2 g 4.4'.4''-Trijod-α-oxy-tritan in wenig Chloral zu einem Gemisch von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure und wenig Chloral und fügt Chloroform hinzu (BAEY., *B.* **38**, 1162). — Salmiakähnliche, im durchfallenden Licht braune Krystalle mit grünem Metallglanz; die Lösung ist violett (BAEY., *B.* **38**, 1162). — Wird von Wasser unter Bildung von 4.4'.4''-Trijod-α-oxy-tritan, von Alkohol unter Bildung von dessen Äthyläther zersetzt (BAEY., *B.* **38**, 1162).

3-Nitro-α-oxy-tritan, Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-carbinol, 3-Nitro-tritanol $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2(O_2N\cdot C_6H_4)C\cdot OH$. *B.* Das Acetat entsteht aus 3-Nitro-tritylbromid (dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 3-Nitro-tritan in Schwefelkohlenstoff mit Brom im Sonnenlicht) und Kaliumacetat in Eisessig; man verseift das Acetat mit Kalilauge (TSCHACHER, *B.* **21**, 190). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°.

4-Nitro-α-oxy-tritan, Diphenyl-[4-nitro-phenyl]-carbinol, 4-Nitro-tritanol $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2(O_2N\cdot C_6H_4)C\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-tritylchlorid mit verd. Natronlauge (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 606; vgl. auch BAEYER, LÖHR, *B.* **23**, 1623). — Kurze Prismen (aus hochsiedendem Ligroin). F: 97—98°; schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (B., V.).

4.4'.4''-Trinitro-α-oxy-tritan, Tris-[4-nitro-phenyl]-carbinol, 4.4'.4''-Trinitro-tritanol $C_{19}H_{13}O_7N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'.4''-Trinitro-tritan mit Chromsäure in Eisessig bei 50° (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 256) in Gegenwart von Schwefelsäure (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **37**, 3355) oder mit Chromsäure in Eisessig allein bei 100° (GOMBERG, *B.* **37**, 1639; E. F., O. F., *B.* **37**, 3355). Durch Behandlung von 4.4'.4''-Trinitro-tritan mit Luftsauerstoff in alkal. Lösung (O. FISCHER, G. SCHMIDT, *C.* **1904 I**, 460). — Existiert in zwei Modifikationen: Bei wiederholter Krystallisation aus Benzol oder Eisessig erhält man monoklin-prismatische (JAEGER, *R.* **24**, 128; vgl. LENK, *B.* **37**, 3357) Krystalle vom Schmelzpunkt 188—189° (unkorr.) (E., F., O. F., *B.* **37**, 3357), 189° (G., *B.* **37**, 1639), 193° (korr.) (MONTAGNE, *R.* **24**, 127). Unter anderen Bedingungen, z. B. beim einmaligen Umkrystallisieren aus Benzol oder bei Krystallisation aus Methylalkohol oder aus Essigester + Ligroin, erhält man dagegen häufig eine niedriger schmelzende Modifikation (E. F., O. F., *B.* **37**, 3357); sie ist rhombisch (LENK), schmilzt bei 167°, wird beim Lagern trübe und geht in die monokline Modifikation über; beim Umkrystallisieren aus Eisessig erfolgt diese Umwandlung sofort (E., F., O. F., *B.* **37**, 3357). 4.4'.4''-Trinitro-tritanol ist schwer löslich in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther, leichter in Benzol und Eisessig (E. F., O. F., *A.* **194**, 256). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Volum: 2218,3 Cal., bei konst. Druck: 2218,2 Cal. (SCHMIDLIN, *C. r.* **139**, 732; *A. ch.* [8] **7**, 251). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Pararosanilin (E. F., O. F., *A.* **194**, 272). Färbt sich in reinem Zustand beim Erwärmen mit alkoh. Kali nicht (G.).

[1]) Vgl. ferner die Anmerkung auf S. 715 dieses Bandes.

Bis-[4.4'.4''-trinitro-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_{14}N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Ditritylperoxyd (GOMBERG, *B.* **33**, 3158). Durch Behandlung von 4.4'.4''-Trinitro-tritylchlorid in Essigester mit molekularem Silber unter Luftabschluß und Stehenlassen der Lösung an der Luft (GOMBERG, *B.* **37**, 1640). — Krystalle (aus Nitrobenzol + Petroläther), Blättchen (aus Essigester). F: 210° (G., *B.* **33**, 3158), 218° (G., *B.* **37**, 1641). Sehr wenig löslich (G., *B.* **33**, 3158; *B.* **37**, 1641). 1 g erfordert zur Lösung mehr als 500 ccm siedenden Eisessig (G., *B.* **33**, 3158).

Derivate des Schwefelanalogons des Triphenylcarbinols.

Phenyl-trityl-sulfon $C_{25}H_{20}O_2S = (C_6H_5)_3C \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tritylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium in Äther (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2789). — Blätter (aus Benzol + Äther). F: 175—176°.

Acetyl-trityl-sulfid, Äthanthiolsäure-tritylester, Thioessigsäure-S-tritylester $C_{21}H_{18}OS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Tritylrhodanid und Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, *Am.* **26**, 357). — Prismen (aus Alkohol). F: 138—140°.

Thiocyansäure-tritylester, Tritylrhodanid $C_{20}H_{15}NS = (C_6H_5)_3C \cdot SCN$. *B.* Beim Verdampfen einer Lösung von Tritylbromid in CS_2 mit einer alkoh. Lösung von NH_4SCN (ELBS, *B.* **17**, 700). — Diamantglänzende Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 137° (E.). Destilliert unzersetzt (E.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform (E.). — Liefert in Benzol mit alkoh. Ammoniak Tritylamin, Tritanol, Äthyltritylätber und Ammoniumrhodanid (WHEELER, *Am.* **26**, 358). Wird durch Kochen mit alkal. Bleiacetatlösung nicht entschwefelt (WH.). Gibt mit Thioessigsäure Thioessigsäure-S-tritylester; analog verläuft die Reaktion mit Thiobenzoesäure (WH.). Mit Phenylhydrazin entstehen Phenylthiosemicarbazid und wahrscheinlich N-Phenyl-N'-trityl-hydrazin (WH.).

Phenyl-[4-nitro-trityl]-sulfon $C_{25}H_{19}O_4NS = (C_6H_5)_2(O_2N \cdot C_6H_4)C \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-tritylchlorid mit benzolsulfinsaurem Natrium (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 608). — Blätter (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, Alkohol, Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig α-Oxy-4-amino-tritan.

Thiocyansäure-[4-nitro-trityl]-ester, [4-Nitro-trityl]-rhodanid $C_{20}H_{14}O_2N_2S = (C_6H_5)_2(O_2N \cdot C_6H_4)C \cdot SCN$. *B.* Aus Ammoniumrhodanid in Alkohol und 4-Nitro-tritylchlorid in Benzol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 607). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig, sonst leicht löslich. — Wird durch Zinn und Eisessig zu α-Oxy-4-amino-tritan reduziert.

5. ***4-[α-Oxy-benzyl]-diphenyl, Phenyl-p-diphenylyl-carbinol, Phenyl-p-xenyl-carbinol, 4-Phenyl-benzhydrol*** $C_{19}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Kali (MONTAGNE, *R.* **27**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***α-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthan, Diphenyl-benzyl-carbinol, α.α.β-Triphenyl-äthylalkohol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzophenon in Äther (HELL, WIEGANDT, *B.* **37**, 1429). Aus Desoxybenzoin oder aus Phenylessigester und Phenylmagnesiumbromid (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1455). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 88° (K., HEI.), 89—90° (HELL, W.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroin und Äther (K., HEI.).

2. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthan, Phenyl-benzhydryl-carbinol, α.β.β-Triphenyl-äthylalkohol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion des Benzoats des Triphenylvinylalkohols mit Natriumamalgam (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). Bei der Reduktion von ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (G.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 87°. — Wird von Brom in β-Brom-α.α.β-triphenyl-äthylen $(C_6H_5)_2C{:}CBr \cdot C_6H_5$ übergeführt.

3. ***α.α-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2(HO \cdot C_6H_4)C \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Fuchson zu Methylmagnesiumjodid in Äther und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Essigsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2793). — Nädelchen (aus Essigsäure). F: 119—120°.

4. ***α-Oxy-2-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-o-tolyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther

(ACREE, *B.* **37**, 993). Aus o-Toluylsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 1248). — Rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (A.; B., G.). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, schwerer in kaltem Ligroin (A.; B., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und siedendem Eisessig Diphenyl-o-tolyl-methan (B., G.). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braunrot und gibt eine orangerote Lösung; die farblose Lösung in Eisessig wird durch konz. Salzsäure gelb, durch konz. Schwefelsäure rotorange (B., G.).

5. ***4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus dem Diphenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol durch 2-stdg. Kochen mit Zink und Eisessig (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3561). Durch Reduktion des 3-Methyl-fuchsons (Syst. No. 657) mit Zink und Eisessig (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 3565). — Krystalle (aus Eisessig und Wasser). F: 100° (B., Z.). In den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich, löslich in warmem Ligroin (B., Z.). In konz. Schwefelsäure sehr wenig löslich mit gelber Farbe (B. Z.).

Methyläther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, Methyljodid und methylalkoholischem Kali bei 100° (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3562). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 80—81°. Leicht löslich.

Äthyläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 75°; leicht löslich (B., Z., *B.* **36**, 3562).

Acetat $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Eisessig und Wasser). F: 63—64°; leicht löslich in Eisessig, Benzol, Ligroin, Alkohol (B., Z., *B.* **36**, 3561).

6. ***a-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-m-tolyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon und m-Tolylmagnesiumbromid in äther. Lösung (ACREE, *B.* **37**, 993). Aus m-Toluylsäurealkylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (A., *B.* **37**, 993; *Am.* **33**, 194; BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 1250). Aus Diphenyl-m-tolylmethan durch CrO_3 in siedendem Eisessig (B., G.). — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol). Hygroskopisch (A.). F: 65° (A.), 67—68° (B., G.), 68—69° (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **37**, 3359). Kp_{26}: 255° (A.); unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar (B., G.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Ligroin (B., G.). — Wird durch Zink und Eisessig (B., G.) oder Zinn und alkoh. Salzsäure (A.) zu Diphenyl-m-tolyl-methan reduziert. Salzsäure färbt die Eisessiglösung gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (B., G.).

7. ***a-Oxy-4-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-p-tolyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 656). Aus Phenylmagnesiumbromid und p-Toluylsäuremethylester in Äther (B., G., *B.* **37**, 663). Aus Benzophenon und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (ACREE, *B.* **37**, 992). Aus Benzophenon, p-Brom-toluol und Natrium in Äther oder aus Phenyl-p-tolyl-keton, Brombenzol und Natrium in Äther (ACREE, *Am.* **29**, 663; vgl. *B.* **37**, 992). — Oktaederähnliche Doppelpyramiden (aus Benzol). F: 72° bis 73° (B., G.), 73—74° (A.). Kp_{12}: ca. 227° (geringe Zers.) (B., G.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (B., G.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure (B., G.) oder mit 20%iger Salpetersäure bei 150—160° (A.) Triphenylcarbinolcarbonsäure-(4).

Bis-[diphenyl-p-tolyl-methyl]-peroxyd $C_{40}H_{34}O_2 = (C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei gleichzeitiger Einw. von molekularem Silber und Luft auf die Benzollösung des Diphenyl-p-tolyl-chlormethans (GOMBERG, *B.* **37**, 1633). Durch Einw. einer 5%igen Natriumperoxydlösung auf die Benzollösung des Diphenyl-p-tolyl-chlormethans (G.). — Krystalle. F: 170—171°. Unlöslich in Äther.

[Diphenyl-p-tolyl-methyl]-perchlorat $C_{20}H_{17}O_4Cl = [(C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)C]ClO_4$. Zur Konstitution vgl. bei Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren. — *B.* Entsteht analog wie Tritylperchlorat (S. 717) (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 194). — Braungelbe Krystalle.

8. ***Oxy-Verbindung unbekannter Konstitution aus Leukanilin*** $C_{20}H_{18}O$ (?) $= C_{20}H_{17} \cdot OH$ (?), ursprünglich als Diphenyl-m-tolyl-carbinol $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ beschrieben, vielleicht als m-Benzhydryl-benzylalkohol $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (ACREE, *B.* **37**, 991) oder als ein Oxy-methyl-phenyl-fluoren $C_{20}H_{16}O =$ $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{C_6H_4 \atop |}{>}C(OH) \cdot C_6H_5$ (?) (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 1248; E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **37**, 3366) aufzufassen. — *B.* Entsteht durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes, welcher sich neben Diphenyl-m-tolyl-methan bildet, wenn die Darstellung des letzteren durch Zersetzung

von diazotiertem Leukanilin mit Alkohol bei Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure und starker Schwefelsäure erfolgt (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **37**, 3359; vgl. E. F., O. F., *A.* **194**, 283). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 150° (E. F., O. F., *A.* **194**, 284; *B.* **37**, 3359). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (E. F., O. F., *A.* **194**, 284). In konz. Schwefelsäure orangegelb löslich (E. F., O. F., *B.* **37**, 3359).

5. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$.

1. ***β-Oxy-α.β.γ-triphenyl-propan, Phenyl-dibenzyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzoesäureester und Benzylmagnesiumchlorid in äther. Lösung (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°.

2. ***α-Oxy-α.α.γ-triphenyl-propan, Diphenyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder ***α-Oxy-α.α.β-triphenyl-propan, Diphenyl-α-phenäthyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Insolation eines Gemisches von Äthylbenzol und Benzophenon (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** II, 423). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 87—89°. — Gibt in Benzollösung bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem P_2O_5 α.α.β- oder α.α.γ-Triphenyl-α-propylen (Bd. V, S. 723).

3. ***α-Oxy-α.β.β-triphenyl-propan, α.β.β-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = CH_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-propionaldehyd und Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 255). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 121—122°.

4. ***α-Oxy-4.4'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-di-p-tolyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2C\cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäuremethylester und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (KLIEGL, *B.* **38**, 88). — Krystalle (aus wenig Ligroin). F: 78,5—77,5°. Sehr leicht löslich. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Phenyl-di-p-tolyl-methan reduziert. Konz. Schwefelsäure färbt die Eisessiglösung gelbgrün.

Bis-[phenyl-di-p-tolyl-methyl]-peroxyd $C_{42}H_{38}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2(C_6H_5)C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch gleichzeitige Einw. von molekularem Silber und Luft auf Phenyl-di-p-tolyl-chlormethan in Benzollösung (GOMBERG, *B.* **37**, 1631). Durch Einw. einer 5%igen Natriumperoxydlösung auf die Benzollösung des Phenyl-di-p-tolyl-chlormethans (G.). — Krystalle (aus Benzollösung). F: 147—148°. Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

6. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O$.

1. ***Tribenzylcarbinol*** $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid auf Chlorameisensäureester in Äther, neben Phenylessigester (HOUBEN, *B.* **36**, 3089). Aus Phenylessigester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1456). — Breite Nadeln. F: 108—111° (HOU.), 114—115° (K., HEI.). Kp_{53}: 383° (korr.) (K., HEI.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, schwerer in Ligroin (K., HEI.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,98) im geschlossenen Rohr auf 200° Hexabenzyläthan neben Dibenzyl (SCHMERDA, *M.* **30**, 389).

2. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-butan, Äthyl-phenyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus ω.ω-Diphenyl-acetophenon und Äthylmagnesiumbromid (KOHLER, *Am.* **36**, 193). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 91°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***β-Oxy-β-methyl-α.α.α-triphenyl-propan, Dimethyl-triphenylmethyl-carbinol, Dimethyl-trityl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Acetonchloroform (Bd. I, S. 382), Benzol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] **37**, 368). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedet bei etwa 260°.

Bis-[dimethyl-trityl-carbin]-äther, α.α.α'.α'-Tetramethyl-β.β.β.β'.β'.β'-hexaphenyldiäthyläther $C_{44}H_{42}O = (C_6H_5)_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Bei 4-tägigem Kochen eines Gemisches aus Acetonchloroformäther, Benzol (in großem Überschuß) und $AlCl_3$ (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 525). — Öl. Kp: 256°.

4. ***α-Oxy-4-propyl-triphenylmethan, Diphenyl-[4-propyl-phenyl]-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Propyl-triphenylessigsäure mit kalter konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4064). — Blättchen (aus Eisessig). F: 153—155°.

5. ***α-Oxy-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Tri-p-tolyl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluylsäureester und p-Tolylmagnesiumjodid (MOTHWURF,

B. **37**, 3153; TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1517). Durch Erwärmen von Tri-p-tolyl-chlormethan mit Eisessig-Schwefelsäure und Verdünnen mit Eiswasser (T., G.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94° (T., G.), 96,5° (M.). Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in unscharf bei 87° schmelzenden Prismen (M.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefel-kohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (T., G.). — Tri-p-tolyl-carbinol wird von Zink und Jodwasserstoffsäure in Alkohol zu Tri-p-tolyl-methan reduziert (M.). Wird durch verd. Salzsäure (D: 1,12) (NORRIS, *Am.* **38**, 629) oder durch Acetylchlorid (T., C.) in Tri-p-tolyl-chlormethan verwandelt. Reagiert mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Bildung von [Tri-p-tolyl-methyl]-nitrat (N.). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Tris-[nitro-4-methyl-phenyl]-carbinol, bei 12-stdg. Einw. von rauchender Salpetersäure Tris-[dinitro-4-methyl-phenyl]-carbinol (MOTHWURF, *B.* **37**, 3162). Löslich in mäßig konz. Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 1 Vol. Wasser) (N.), unlöslich in 35%iger Schwefelsäure (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünrot, die Lösung in siedendem Eisessig gelbgrün (M.).

α-Äthoxy-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Äthyl-[tri-p-tolyl-methyl]-äther $C_{24}H_{26}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-chlormethan durch Kochen mit Äthylalkohol (GOMBERG, VOEDISCH, *Am. Soc.* **23**, 178; MOTHWURF, *B.* **37**, 3157) oder alkoh. Natriumäthylatlösung (TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1518). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 111° (T., G.), 114° (M.). Leicht löslich in organischen Mitteln (M.).

Bis-[tri-p-tolyl-methyl]-peroxyd $C_{44}H_{42}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch gleichzeitige Einw. von molekularem Silber und Luft auf Tri-p-tolyl-chlormethan in Benzol (GOMBERG, *B.* **37**, 1629). Durch Schütteln der Benzollösung des Tri-p-tolyl-chlormethans mit einer 5%igen Natriumperoxydlösung (C.). — Krystalle (aus heißem Benzol oder heißem Äther). F: 169—170°. — Wird durch gelindes Erwärmen mit einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure (4:1) und Verdünnen mit Eiswasser in Tri-p-tolyl-carbinol verwandelt. Mit Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstoff entsteht Tri-p-tolyl-chlormethan.

[Tri-p-tolyl-methyl]-perchlorat $C_{22}H_{21}O_4Cl = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$. Zur Konstitution vgl. im Artikel Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren. — *B.* Entsteht analog wie Tritylperchlorat (S. 717) (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 194). — Violett schimmernde Krystalle mit 1/2 Mol. Nitrobenzol (aus Nitrobenzol). F: 187°.

[Tri-p-tolyl-methyl]-sulfat $C_{22}H_{24}O_8S_2 = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]SO_4H + H_2SO_4$. Zur Konstitution vgl. im Artikel Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren. — *B.* Aus Tri-p-tolyl-carbinol und konz. Schwefelsäure (NORRIS, *Am.* **38**, 638). — Tieforangefarbige Nadeln. Ist bei Gegenwart von viel freier Säure unverändert in Wasser löslich. Gibt man zu einer Lösung des Sulfates NaCl, so fällt Tri-p-tolyl-chlormethan aus.

[Tri-p-tolyl-methyl]-nitrat $C_{22}H_{23}O_9N_3 = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]NO_3 + 2HNO_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Tri-p-tolyl-carbinol (NORRIS, *Am.* **38**, 637). — Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt.

Trinitro-α-oxy-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Tris-[nitro-4-methyl-phenyl]-carbinol $C_{22}H_{19}O_7N_3 = [(CH_3)(NO_2)C_6H_3]_3C \cdot OH$. *B.* Durch Einw. 68%iger Salpetersäure auf in konz. Schwefelsäure gelöstes Tri-p-tolyl-carbinol (MOTHWURF, *B.* **37**, 3162). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 162°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther. In viel konz. Schwefelsäure mit rotstichig gelber, in Eisessig mit gelber Farbe löslich. Reagiert nicht mit Salzsäure oder Natriumdisulfit.

Hexanitro-α-oxy-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Tris-[dinitro-4-methyl-phenyl]-carbinol $C_{22}H_{16}O_{13}N_6 = [CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_3C \cdot OH$. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von rauchender Salpetersäure auf Tri-p-tolyl-carbinol (MOTHWURF, *B.* **37**, 3162). — Gelbliche vierseitige Prismen (aus Eisessig). F: 253°. Verpufft bei höherem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sonst schwer löslich.

Thiocyansäure-[tri-p-tolyl-methyl]-ester, [Tri-p-tolyl-methyl]-rhodanid $C_{23}H_{21}NS = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot SCN$. *B.* Durch Eindampfen einer Benzollösung des Tri-p-tolyl-chlormethans mit Ammoniumrhodanid (MOTHWURF, *B.* **37**, 3157). — Nadeln (aus Essigester). F: 147° bis 148°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, Alkohol, Petroläther.

7. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{26}O$.

1. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-x.x-dibenzyl-benzol, Dibenzyl-thymol*** $C_{24}H_{26}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C_6H(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Benzylthymol beim Behandeln eines Gemenges von Thymol und Benzylchlorid mit Zinkfeilspänen (MAZZARA, *G.* 11, 350). — Blättchen oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 76°. Löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Erhitzen intensiv rot wird.

Methyläther $C_{25}H_{28}O = C_{24}H_{25}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylthymol, Methyljodid und Kali in Methylalkohol (MAZZARA, *G.* **11**, 433). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 89—90°. Ziemlich leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{26}H_{28}O_2 = C_{24}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylthymol und Acetylchlorid (MAZZARA, *G.* **11**, 351). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 82—85° (M., *G.* **11**, 352). — Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht eine bei 112° schmelzende Verbindung $C_{24}H_{28}O$ (M., *G.* **11**, 435).

2. Über eine ***Verbindung*** $C_{24}H_{26}O$ (?), die vielleicht als Oxy-Verbindung $C_{24}H_{20}O = C_{24}H_{25}\cdot OH$ aufzufassen ist, s. bei Dibenzylidenmenthenon, Syst. No. 657.

8. **β-Oxy-β-methyl-α.α.α-tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan, Dimethyl-[2.5.2′.5′.2″.5″-hexamethyl-trityl]-carbinol** $C_{28}H_{34}O = [(CH_3)_2C_6H_3]_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Acetonchloroform, p-Xylol und $AlCl_3$ (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] **37**, 370). — Öl. Siedet oberhalb 300°.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. **9-Oxy-9-phenyl-fluoren, ms-Phenyl-fluorenol, Phenyl-diphenylen-carbinol** $C_{19}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Fluorenon in äther. Lösung (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 73; KLIEGL, *B.* **38**, 284 Anm., 288). Durch Oxydation von 9-Phenyl-fluoren in Eisessig mit Natriumdichromat (K., *B.* **38**, 290). Aus 9-Brom-9-phenyl-fluoren beim Kochen der eisessigsauren Lösung mit krystallwasserhaltigem Natriumacetat (K.). — Prismen (aus Ligroin). F: 107° (U., v. W.), 107—107,5° (K.). Krystallisiert aus Kohlenstofftetrachlorid in Würfeln mit $^1/_2$ CCl_4, die an der Luft rasch verwittern, bei 75° sintern und bei 85—88° schmelzen (K.). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol (K.). Löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (U., v. W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in Gegenwart von Salzsäure 9-Phenyl-fluoren (U., v. W.). Färbt sich mit Eisessig und konz. Schwefelsäure zuerst orange und geht dann in Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther[1]) über (K.). Bei der Kondensation mit Phenol in Eisessig-Schwefelsäure entsteht 9-Phenyl-9-[4-oxy-phenyl]-fluoren (U., v. W.; K.). Erhitzen mit salzsaurem Anilin führt zu 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-fluoren (U., v. W.). ms-Phenyl-fluorenol löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe (U., v. W.).

9-Methoxy-9-phenyl-fluoren, Methyl-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther $C_{20}H_{16}O = C_{13}H_8(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Lösen von 9-Brom-9-phenyl-fluoren in heißem Methylalkohol (KLIEGL, *B.* **38**, 289). — Rautenförmige Krystalle oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 92,5—93°.

9-Äthoxy-9-phenyl-fluoren, Äthyl-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther $C_{21}H_{18}O = C_{13}H_8(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Lösen von 9-Brom-9-phenyl-fluoren in heißem Alkohol (KLIEGL, *B.* **38**, 289). — Prismatische Stäbchen (aus Alkohol). F: 113°.

Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther $C_{38}H_{26}O = C_{13}H_8(C_6H_5)\cdot O\cdot(C_6H_5)C_{13}H_8$[1]). *B.* Durch Erwärmen der Lösung von 9-Oxy-9-phenyl-fluoren in Eisessig (1:10) mit einigen ccm konz. Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **38**, 291). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkohol und Eisessig. Verfärbt sich von 260° ab und zersetzt sich zwischen 320° und 360°.

9-Acetoxy-9-phenyl-fluoren, [9-Phenyl-fluorenyl-(9)]-acetat $C_{21}H_{16}O_2 = C_{13}H_8(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-9-phenyl-fluoren und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **38**, 290). — Prismatische Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 169—169,5°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-peroxyd, Bis-[phenyl-diphenylen-methyl]-peroxyd $C_{38}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot C_{13}H_8\cdot O\cdot O\cdot C_{13}H_8\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2970. — *B.* Bei der Einw. von Silber auf eine Benzollösung des 9-Chlor-9-phenyl-fluorens unter Luftzutritt (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1469, 2969). Aus 9-Chlor-9-phenyl-fluoren in Benzol und 5%iger Natriumperoxydlösung (G., C., *B.* **39**, 2970). Bei der Behandlung von

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienene Arbeit von KLIEGL, *B.* **43**, 2490 Anm.

9-Chlor-9-phenyl-fluoren mit amalgamierten Zinkspänen in Äther unter Luftzutritt bei Ausschluß von Feuchtigkeit (STAUDINGER, *B.* **39**, 3060). — Krystallisiert aus Benzol in Tafeln mit 2 Mol. Benzol, welches an der Luft (G., C., *B.* **39**, 2969), schneller im Vakuum oder bei 105° (ST.) entweicht. F: 193° (G., C., *B.* **39**, 1469, 2969), 194° (Zers.) (ST.). Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther (G., C., *B.* **39**, 2969).

2. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenylvinylalkohol*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot OH$ ist desmotrop mit ω.ω-Diphenyl-acetophenon $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Syst. No. 657.

β-Acetoxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenylvinyl-acetat $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylvinylalkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **296**, 245). — Krystalle (aus starker Essigsäure). F: 104,5° bis 105,5°. Leicht verseifbar.

2. ***10-Oxy-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4<\substack{CH(C_6H_5)\\CH(OH)}>C_6H_4$.

3-Chlor-10-oxy-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Chlor-10-[4-chlor-phenyl]-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{20}H_{14}OCl_2 = C_6H_4<\substack{CH(C_6H_4Cl)\\CH(OH)}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 3-Chlor-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 658) mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* **202**, 97). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 56°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. — Oxydiert sich an der Luft leicht zu 3-Chlor-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10).

3. ***2-[α-Oxy-benzyl]-fluoren, Phenyl-[fluorenyl-(2)]-carbinol*** $C_{20}H_{16}O$ = (Formel: Fluoren mit CH_2, $-CH(OH)\cdot C_6H_5$). *B.* Durch Reduktion von 2-Benzoyl-fluoren in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (PERRIER, *M.* **24**, 592). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln. F: 113°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther und Chloroform. — Liefert mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

4. ***9-Oxy-9-benzyl-fluoren, ms-Benzyl-fluorenol, Benzyl-diphenylencarbinol*** $C_{20}H_{16}O = \substack{C_6H_4\\|\\C_6H_4}>C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4108). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 139°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. — Spaltet sehr leicht, z. B. beim Kochen mit Eisessig und etwas Salzsäure, Wasser ab unter Bildung von 9-Benzal-fluoren.

5. ***9-[4-Oxy-benzyl]-fluoren*** $C_{20}H_{16}O = \substack{C_6H_4\\|\\C_6H_4}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

9-[4-Methoxy-benzyl]-fluoren, 9-Anisyl-fluoren $C_{21}H_{18}O = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Anisal-fluoren mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 301). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 108—108,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, schwerer in Ligroin und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

6. ***Oxy-methyl-phenyl-fluoren*** $C_{20}H_{16}O = \substack{C_6H_4\\|\\CH_3\cdot C_6H_3}>C(OH)\cdot C_6H_5$ (?). Über eine Verbindung, die vielleicht als ein Oxy-methyl-phenyl-fluoren aufzufassen ist s. S. 722—723.

3. 10-Oxy-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)

$C_{21}H_{18}O = C_6H_4<\substack{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\CH(OH)}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von 9-Oxy-10-oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 757) mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Natriumamalgam und Alkohol (BACH, *B.* **23**, 2528). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 130—140°. — Oxydiert sich an der Luft zu Anthrachinon. Zerfällt beim Kochen mit verd. Essigsäure in 9-Benzyl-anthracen und Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, rasch in Grün umschlagender Farbe.

4. **α-Oxy-α.β.γ-triphenyl-α-amylen** $C_{23}H_{22}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot OH$ ist desmotrop mit α.β-Diphenyl-valerophenon $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 657.

α-Acetoxy-α.β.γ-triphenyl-α-amylen, Triphenylpentenyl-acetat $C_{25}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das Reaktionsprodukt aus Äthylmagnesiumbromid und Benzaldesoxybenzoin (oder Isobenzaldesoxybenzoin) mit Acetylchlorid (KOHLER, *Am.* **38**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, siedendem Alkohol. — Bei der Verseifung scheint primär die niedrig schmelzende Form des α.β-Diphenyl-valerophenons zu entstehen, welche aber sehr leicht in die hochschmelzende übergeht.

14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O$.

1. ***10-Oxy-9-phenyl-anthracen, 10-Phenyl-anthranol-(9), ms-Phenyl-anthranol*** $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Phenyl-anthron-(9), ms-Phenyl-anthron $C_6H_4 < \begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CO\end{matrix} > C_6H_4$, Syst. No. 658.

10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen, 10-Phenyl-[anthranyl-(9)]-acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von ms-Phenyl-anthron mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER, *A.* **202**, 57). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (unkorr.). Löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton mit blauer Fluorescenz.

3-Chlor-10-oxy-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen $C_{20}H_{12}OCl_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$ ist desmotrop mit 3-Chlor-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_6H_4 < \begin{matrix}CH(C_6H_4Cl)\\CO\end{matrix} > C_6H_3Cl$, Syst. No. 658.

2. ***9-[4-Oxy-benzyliden]-fluoren, 9-[4-Oxy-benzal]-fluoren*** $C_{20}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} > C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

9-[4-Methoxy-benzal]-fluoren, 9-Anisal-fluoren $C_{21}H_{16}O = C_{13}H_8 : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Fluoren und Anisaldehyd in alkoh. Natriumäthylatlösung (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 300). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Essigester). F: 128—129°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxy-α.γ.γ-triphenyl-α-propin, Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Phenylbenzoylacetylen (KOHLER, *Am.* **38**, 561). Durch Zusatz einer äther. Lösung von Benzophenon zu Phenylacetylen-Natrium (NEF, *A.* **308**, 282). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 82° (N.).

2. ***10-Oxy-9-benzyl-anthracen, 10-Benzyl-anthranol-(9), ms-Benzyl-anthranol*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_2 \cdot C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Benzyl-anthron-(9), ms-Benzyl-anthron $C_6H_4 < \begin{matrix}CH(CH_2 \cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix} > C_6H_4$, Syst. No. 658.

10-Oxy-9-[α.α-dichlor-benzyl]-anthracen $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CCl_2 \cdot C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxo-9-[α.α-dichlor-benzyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_6H_4 < \begin{matrix}CH(CCl_2 \cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix} > C_6H_4$, Syst. No. 658.

3. ***10-Oxy-2-methyl-9-phenyl-anthracen, 3-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 10-Oxo-2-methyl-9-phenyl-

anthracen-dihydrid-(9.10), 3-Methyl-10-phenyl-anthron-(9) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 658.

4. ***9-Oxy-2-methyl-10-phenyl-anthracen, 2-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 9-Oxo-2-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10-phenyl-anthron-(9) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 658.

5. ***10-Oxy-10-phenyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{C(:CH_2)}>C_6H_4$. *B.* Auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zur siedenden Eisessiglösung seines Acetylderivats oder des 9-Oxy-10-methoxy- oder -äthoxy-9-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1152). — Gelbe Krystalle. F: 132°. Leicht löslich in heißem Benzol.

Acetat $C_{23}H_{18}O_2 = C_{21}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen der Eisessiglösung des 9-Oxy-10-methoxy- oder -äthoxy-9-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrids-(0.10) (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1151). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln. F: 221°. — Liefert bei der Oxydation durch Kaliumdichromat in Eisessiglösung oder bei längerer Einw. von alkoh. Kalilauge 9-Oxy-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10).

6. ***a.a-Dinaphthylcarbinol*** $C_{21}H_{16}O = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester in äther. Lösung (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2381). — Nadeln (aus Äther). F: 146—147° (korr.) (SCH., M.). Schwer löslich in Petroläther, Ligroin und kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol, siedendem Eisessig, leicht in Äther, Benzol, sehr leicht in Aceton, Chloroform (SCH., M.). — α.α-Dinaphthylcarbinol wird durch Chromsäure zu α.α-Dinaphthylketon oxydiert (BAUER, *B.* **42**, 2589). Bei der Behandlung mit Zink in Eisessig-Salzsäure entsteht Dinaphtho-fluoren (SCH., M.). Mit Chlorwasserstoff in Benzol entsteht α.α-Dinaphthylchlormethan (SCH., M.). Die grünblaue Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet bei sofortigem Zusatz von Wasser das Carbinol unverändert ab, entfärbt sich bei längerem Stehen und gibt dann mit Wasser keine Fällung mehr (SCH., M.). α.α-Dinaphthylcarbinol wird durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in den Äthyläther verwandelt (SCH., M.). Gibt in siedendem Eisessig mit Phenol Phenyl-[α.α-dinaphthylmethyl]-äther, mit α-Naphthol die Verbindung $C_{22}H_{16}O$ (s. u.) (SCH., M.). Mit salzsaurem Anilin in siedendem Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{21}ON$ (s. bei Anilin) (SCH., M.). Kondensation mit α-Naphthylamin in siedendem Eisessig: SCH., M.

Verbindung $C_{22}H_{16}O$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dinaphthylcarbinol in Eisessig mit α-Naphthol (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2390). — Krystalle (aus Eisessig). F: 278,5—279,5° (korr.). Unlöslich in Ligroin, Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, Aceton, löslich in siedendem Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Äthyl-[α.α-dinaphthylmethyl]-äther $C_{23}H_{20}O = C_{10}H_7\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α.α-Dinaphthylcarbinol durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2382). — Blättchen (aus Alkohol). F: 136° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in α.α-Dinaphthylcarbinol und Alkohol gespalten.

Phenyl-[α.α-dinaphthylmethyl]-äther $C_{27}H_{20}O = C_{10}H_7\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dinaphthylcarbinol in Eisessig mit Phenol (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2390). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217—219° (korr.). Fast unlöslich in Petroläther, Ligroin, Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Tetranitro-α.α-dinaphthylcarbinol $C_{21}H_{12}O_9N_4 = C_{10}H_5(NO_2)_2\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Aus α.α-Dinaphthylcarbinol und rauchender Salpetersäure unter Kühlung (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2388). — Braungelbes Pulver (aus Eisessig). F: 190—193° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aceton.

3. **9-Oxy-2-methyl-10-p-tolyl-anthracen, 2-Methyl-10-p-tolyl-anthranol-(9)** $C_{22}H_{18}O = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot CH_3)}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 9-Oxo-2-methyl-10-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10-p-tolyl-anthron-(9) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 658.

4. **1-Benzyl-3-[α-oxy-benzyl]-inden** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten durch Reduktion von 1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzal-inden (s. u.) in Äther mit Aluminiumamalgam und Wasser (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 273). — Zähes Öl. — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation unter Bildung von Benzaldehyd, 1-Benzyl-3-benzal-inden (Bd. V, S. 733—734) und harzigen Produkten. Mit alkoh. Kalilauge entsteht 1-Benzyl-3-benzal-inden.

$C_6H_4 < \begin{matrix} CH - CH(OH)\cdot C_6H_5 \\ \quad > CH \\ C - CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

5. **8-Oxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11)** $C_{24}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel.

8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11) $C_{25}H_{24}O = (C_6H_5)_2C_{12}H_{11}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-dihydrid-(4.5 oder 5.11) oder aus 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen durch Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol (BESCHKE, *A.* **369**, 205). — Nadeln. F: 165°.

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. **Picylencarbinol** $C_{21}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2379. — *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in ein heißes Gemisch aus 1 Tl. Picylenketon $C_{21}H_{12}O$, 200 Tln. absol. Alkohol und 5 Tln. konz. Salzsäure (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 69). — Blättchen (aus Chloroform). F: 230°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol. Die Lösung in warmer konz. Schwefelsäure ist blau.

Acetat $C_{23}H_{16}O_2 = C_{21}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Picylencarbinol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 70). — Nadeln. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2. **Oxy-Verbindungen** $C_{23}H_{18}O$.

1. ***Diphenyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-naphthalin und Natrium auf Benzophenon (ACREE, *Am.* **29**, 602). Durch Einw. von Brombenzol und Natrium auf Phenyl-α-naphthyl-keton (A., *Am.* **29**, 602; *B.* **37**, 2756). Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Benzophenon (A., *B.* **37**, 627, 2756). Aus Phenylmagnesiumbromid und Phenyl-α-naphthyl-keton (A., *B.* **37**, 2755). — Stark elektrische Krystalle (aus Ligroin). F: 136° (A., *B.* **37**, 2755). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (A., *Am.* **29**, 602). Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in heißem Ligroin und heißem Alkohol (ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA, *B.* **38**, 2214). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (A., *B.* **37**, 617, 628, 2756) oder mit Zink und Eisessig (U., M.-W.) Diphenyl-α-naphthyl-methan. Liefert mit konz. Salzsäure in heißem Eisessig 9-Phenyl-1.2-benzo-fluoren (ms-Phenyl-chrysofluoren) (Bd. V, S. 736) (U., M.-W.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure, Eisessig und Salzsäure (A., *B.* **37**, 627, 2756) oder konz. Salpetersäure (A., *B.* **37**, 2756) tief blaugrüne Lösungen, mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure eine rote Lösung (A., *B.* **37**, 2756).

2. ***Diphenyl-β-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-keton und Phenylmagnesiumbromid (ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA, *B.* **38**, 2218). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 115,5°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure 9-Phenyl-3.4-benzo-fluoren (Bd. V, S. 736). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit trüber rotbrauner Farbe.

3. ***1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden, 1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzal-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{18}O = C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}CH\cdot C_6H_5 \\ \quad > CH \\ C{=}CH(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.
Zur Konstitution vgl. THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 257. — *B.* Durch allmähliches Zufügen einer Lösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm Alkohol zu einem gekühlten Gemisch von 9 g käuflichem (ca. 65%igem) Inden (Bd. V, S. 515) und 11 g Benzaldehyd (THIELE, *B.* **33**, 3396; vgl. MARCKWALD, *B.* **28**, 1503). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch von Inden und

Benzaldehyd mit wenig Alkohol, schüttelt mit Kalilauge und bläst die Beimengungen mit Wasserdampf ab (WEGER, BILLMANN, *B.* **36**, 641). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 135° (M.; TH.; W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Wärme, schwer in der Kälte; wenig löslich in Äther (M.). — Gibt mit Aluminiumamalgam in wäßr. Äther 1-Benzyl-3-[α-oxy-benzyl]-inden (S. 729) und einen Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{18}$ vom Schmelzpunkt 212—213° (Bd. V, S. 734) (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 272). Mit Acetylchlorid entsteht 1-[α-Chlor-benzyl]-3-benzal-inden (TH.; vgl. M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Lösung, die bald mißfarbig wird (TH.).

1-[4-Nitro-α-oxy-benzyl]-3-[4-nitro-benzal]-inden $C_{23}H_{16}O_5N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ >CH\\ C{-}CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Aus Inden und p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kali (TH., B., *A.* **347**, 272). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 216—217° (Zers.).

4. ***1-Benzyl-3-[4-oxy-benzyliden]-inden, 1-Benzyl-3-[4-oxy-benzal]-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{18}O$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ >CH\\ C{-}CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

1-Benzyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Benzyl-3-anisal-inden $C_{24}H_{20}O$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ >CH\\ C{-}CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ [1]). *B.* Durch mehrstündige Einw. von methylalkoholischem Kali auf eine Mischung aus 1-Benzyl-inden (Bd. V, S. 678) und Anisaldehyd oder von 1-Anisyl-inden (S. 708) und Benzaldehyd (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in den meisten anderen Solvenzien. — Wird durch konz. Schwefelsäure indigoblau gefärbt.

3. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{20}O$.

1. ***Phenyl-benzyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{24}H_{20}O$ = $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)C(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Benzylmagnesiumchlorid oder aus Desoxybenzoin und α-Naphthylmagnesiumbromid (BAUER, *B.* **42**, 2589). — Krystalle. F: 149—150°.

2. ***8-Oxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-dihydrid-(4.5 oder 5.11)*** $C_{24}H_{20}O$ = [Strukturformeln: $C_6H_5\cdot HC$—$CH\cdot C_6H_5$ mit HO an C-8, C-11, ^3CH, $^4CH_2$, $^5CH_2$ oder $C_6H_5\cdot HC$—$CH\cdot C_6H_5$ mit HO an C-8, ^{11}CH, ^3CH, ^4CH, $^5CH_2$]

8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-dihydrid-(4.5 oder 5.11) $C_{25}H_{22}O$ = $(C_6H_5)_2C_{12}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen (Syst. No. 572) in siedendem Alkohol beim Eintragen von Natriumamalgam (BESCHKE, *A.* **369**, 204). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. Liefert mit Natrium und siedendem Amylalkohol 8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11).

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{16}O$.

1. ***9-Oxy-9-phenyl-1.2-benzo-fluoren, ms-Oxy-ms-phenyl-chrysofluoren, ms-Phenyl-chrysofluorenol*** $C_{23}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und feingepulvertem Chrysofluorenon in Äther (ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA, *B.* **38**, 2217). — Schwachgelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 149,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in siedendem Alkohol und Ligroin. — Gibt mit rauchender Salzsäure und Zinkstaub in Eisessig ms-Phenyl-chrysofluoren. Mit salzsaurem Anilin in Eisessig entsteht ms-Phenyl-ms-aminophenyl-chrysofluoren (Syst. No. 1739). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[Formel: C_6H_5 / —C(OH)—]

[1]) Die Konstitution ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von THIELE, MERCK (*A.* **415**, 260) bewiesen worden.

2. ***9-Oxy-9-α-naphthyl-fluoren, ms-α-Naphthyl-fluorenol, α-Naphthyl-diphenylen-carbinol*** $C_{23}H_{16}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (ULLMANN, V. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4108). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 151,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, löslich in siedendem Ligroin. — Gibt beim Kochen der Eisessiglösung mit Zink und etwas Salzsäure 9-α-Naphthyl-fluoren. Beim Kochen mit Eisessig und salzsaurem Anilin entsteht 9-Aminophenyl-9-α-naphthyl-fluoren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

2. 5-Oxy-1.2.3-triphenyl-benzol, 3.4.5-Triphenyl-phenol $C_{24}H_{18}O = (C_6H_5)_3C_6H_2\cdot OH$.

B. Aus dem Acetat (s. u.) und alkoholischem Kali (SMITH, *B.* **26**, 68). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol. Unlöslich in Kalilauge. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Acetat $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) (Syst. No. 768) mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid und Eisessig (SMITH, *B.* **26**, 68). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O$.

1. ***4-Oxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan, p-Trityl-phenol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Zutröpfeln von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Triphenylcarbinol und Phenol in Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3018; ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 288). Aus Triphenylmethylchlorid und Phenol (BAEYER, *B.* **42**, 2625). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 282°; unzersetzt sublimierbar; löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Eisessig, sonst schwer löslich (BAEY., V.). Kaum löslich in wäßr. Alkalien (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 660). — Natriumsalz. Nadelbüschel. Wird durch Wasser zerlegt (BI., G.). — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (BAEY., V.).

Methyläther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-tägige Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von Triphenylcarbinol und Anisol in Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3018). — Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 194°. Etwas leichter löslich als Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan.

Acetat $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 661). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol, löslich in heißem Äther, Ligroin.

Triphenyl-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{18}OCl_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Eine Suspension von Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan in Chloroform wird mit Chlor gesättigt und einige Stunden stehen gelassen (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 291). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 135°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther. — Liefert mit Salpetersäure in Eisessig 6-Chlor-4-trityl-benzochinon-(1.2) (Syst. No. 687).

Acetat $C_{27}H_{20}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenyl-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-methan mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 292). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180°.

Triphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{18}OBr_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan in Chloroform mit Brom ohne Kühlung (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 289). — Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 168°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und heißem Eisessig. — Liefert mit überschüssigem Brom Tris-[4-brom-phenyl]-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan. Mit Natriumnitrit in Eisessig entsteht Triphenyl-[6-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan. Die Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig bei 40° führt zu 6-Brom-4-trityl-benzochinon-(1.2). — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Acetat $C_{27}H_{20}O_2Br_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 290). — Nadeln (aus Eisessig). F: 177°.

Tris-[4-brom-phenyl]-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{15}OBr_5 = (C_6H_4Br)_3C\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus Triphenyl-[3.6-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan mit überschüssigem Brom bei 24-stdg. Stehen (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 290). — Krystalle (aus Benzol). F: 267° bis 271°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Acetat $C_{27}H_{17}O_2Br_5 = (C_6H_4Br)_3C\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Tris-[4-brom-phenyl]-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 291). — Nadeln (aus Alkohol).

Triphenyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) oder in Äther mit Natriumnitrit und Essigsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 293). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 183—184°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol.

Acetat $C_{27}H_{21}O_4N = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 294). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

Triphenyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{18}O_3NBr = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus Triphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan in 10—12 Tln. Eisessig mit $^1/_2$ Tl. Natriumnitrit (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 294). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Acetat $C_{27}H_{20}O_4NBr = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 295). — Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170°.

2. ***Diphenyl-o-diphenylyl-carbinol, Diphenyl-o-xenyl-carbinol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Diphenyl-carbonsäure-(2)-methylester und Phenylmagnesiumbromid (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4106). — Gelbes Öl. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., v. W.) oder mit Essigsäure (KHOTINSKY, PATZEWITCH, *B.* **42**, 3106) 9.9-Diphenyl-fluoren.

3. ***Diphenyl-p-diphenylyl-carbinol, Diphenyl-p-xenyl-carbinol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Benzophenon und p-Xenyl-magnesiumjodid (SCHLENK, *A.* **368**, 298). Aus Diphenyl-carbonsäure-(4)-methylester und Phenylmagnesiumbromid (SCH.). — Nadeln oder Platten (aus Ligroin oder verd. Eisessig). F: 136°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heißem Eisessig, ziemlich schwer in heißem Ligroin. — Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv gelbrot.

Bis-[diphenyl-p-xenyl-methyl]-peroxyd $C_{50}H_{38}O_2 = (C_6H_5\cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot(C_6H_4\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus der Lösung des Diphenyl-p-xenyl-methyls (Bd. V, S. 742) durch Einw. von Luftsauerstoff (SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN, *A.* **372**, 19). — Krystalle (aus Benzol). F: 180°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. ***Bis-p-diphenylyl-carbinol, Di-p-xenyl-carbinol, 4.4'-Diphenyl-benzhydrol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Diphenyl-benzophenon mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* **7**, 1189). — Nadeln. F: 151° (unkorr.). In Alkohol und Benzol äußerst leicht löslich (W.). Bei 15° lösen Chloroform und Aceton 10%, Äther und Benzol 5%, Schwefelkohlenstoff 3%, Alkohol 1,25% und Petroläther 0,5% (ADAM, *Bl.* [2] **47**, 688).

4. Oxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O$.

1. ***α-Oxy-α.α.β.β-tetraphenyl-äthan, Diphenyl-benzhydryl-carbinol, α.α.β.β-Tetraphenyl-äthylalkohol*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Insolation eines Gemisches von Diphenylmethan mit Benzophenon (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** II, 430). — Nadeln. Monoklin (ZAMBONINI, bei P., Ch.) F: 212—214°. Sehr wenig löslich in kalten, löslich in warmen organischen Solvenzien. — Wird von Jodwasserstoff zu Tetraphenyläthan reduziert. Liefert in p-Xylollösung mit P_2O_5 Tetraphenyläthylen.

2. ***β-Oxy-α.α.α.β-tetraphenyl-äthan, Phenyl-trityl-carbinol, α.β.β.β-Tetraphenyl-äthylalkohol, β-Benzpinakolinalkohol*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** II, 433. — *B.* Man erhitzt β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ (Syst. No. 661) mit Zinkdiäthyl und etwas Äther 3 Tage lang auf 130—140° und zerlegt das Produkt durch Wasser (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 109; vgl. WERTHEIMER, *M.* **26**, 1535). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (CESARO, bei D.). F: 151° (D.). — Bei vorsichtiger Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure entsteht β-Benzpinakolin (D.). Alkoh. Kali spaltet in Benzaldehyd und Triphenylmethan (D.). Mit Essigsäureanhydrid (oder mit Acetylchlorid) entsteht bei 200° Tetraphenyläthylen (D.).

Acetat $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des β-Benzpinakolinalkohols und Acetylchlorid, in Gegenwart von Äther (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

3. ***4'-Oxy-4-methyl-tetraphenylmethan, Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-p-tolyl-methan*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Phenol und konz. Schwefelsäure auf Diphenyl-p-tolyl-carbinol in Eisessig (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 659). — Nädelchen oder wetzsteinförmige Kryställchen (aus Alkohol). F: 201°. Sehr leicht

löslich in Äther, Eisessig, Benzol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin. — Kaliumsalz. Gallertartig. Wird durch Wasser zerlegt.

Acetat $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-p-tolyl-methan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

5. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{24}O$.

1. ***γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan, α.β.γ.γ-Tetraphenyl-propylalkohol*** $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Zur Zusammensetzung vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 669. — *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine kochende alkoholische (ZININ, *B.* **10**, 80; *J.* **1877**, 395) oder amylalkoholische (J., K., *Soc.* **57**, 691) Lösung von γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-α-propylen. — Scheidet sich aus der äther. Lösung als weiche harzige Masse ab, die bald zu krystallinischen Klümpchen erstarrt. F: 132° (Z.; J., K.). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Äther (Z.). — Wird von Chromsäure in essigsaurer Lösung schon in der Kälte in γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan übergeführt (Z.).

2. ***α-Oxy-α.α.γ.γ-tetraphenyl-propan, α.α.γ.γ-Tetraphenyl-propylalkohol*** $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf ω.ω-Diphenyl-propiophenon oder auf β.β-Diphenyl-propionsäure-methylester (KOHLER, *Am.* **31**, 651). — Nadeln. F: 95—96° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (K.). — Beim Kochen der Eisessiglösung mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht α.α.γ.γ-Tetraphenyl-propan (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **39**, 1033). Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid bewirkt Übergang in α.α.γ.γ-Tetraphenyl-α-propylen (V., S.).

3. ***5-Oxy-1.2-diphenyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-benzol, 3.4-Diphenyl-5-p-cumyl-phenol*** $C_{27}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (GARNER, *Am.* **31**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Äther, schwer in kaltem Ligroin.

Acetat $C_{29}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-3-p-cumyl-cyclohexen-(6)-ol-(2)-on-(5) (Syst. No. 758) beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (GARNER, *Am.* **31**, 146). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Löslich in kaltem Eisessig, Benzol, Äther und Alkohol; schwer löslich in Ligroin.

6. 5-Oxy-1-phenyl-2.3-bis-[4-isopropyl-phenyl]-benzol, 3-Phenyl-4.5-di-p-cumyl-phenol $C_{30}H_{30}O = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2C_6H_2(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Verseifen des Acetats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (GARNER, *Am.* **31**, 151). — Platten (aus heißem Alkohol). F: 137°. Löslich in kaltem Essigester, Benzol, Chloroform, Alkohol, heißem Ligroin. Unlöslich in Natronlauge.

Acetat $C_{32}H_{32}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2C_6H_2(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-di-p-cumyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) (Syst. No. 758) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (GARNER, *Am.* **31**, 151). — Nadeln (aus Eisessig). F: 122°. Löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin, heißem Alkohol und Eisessig.

17. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{18}O$.

1. ***9-Oxy-9-p-diphenylyl-fluoren, ms-p-Xenyl-fluorenol, p-Diphenylyl-diphenylen-carbinol*** $C_{25}H_{18}O = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fluorenon und p-Xenylmagnesiumjodid in Form einer schwer spaltbaren Anlagerungsverbindung mit Fluorenon (SCHLENK, HERZENSTEIN, *A.* **372**, 26). — *Darst.* Aus 9-Chlor-9-p-xenyl-fluoren durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig (SCH., H.). — Sternförmig verwachsene Nadeln (aus Benzol + Gasolin); F: 137—139°. Fünfseitige Blättchen (aus Eisessig); F: 149°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig. Löslich in Eisessig-Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Perchlorat. Tiefblaue, metallisch glänzende Prismen.

Äthyläther $C_{27}H_{22}O = C_{13}H_8(C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 9-Chlor-9-p-xenyl-fluoren mit Alkohol (SCHLENK, HERZENSTEIN, *A.* **372**, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°.

Bis-[9-p-xenyl-fluorenyl-(9)]-peroxyd $C_{50}H_{34}O_2 = [C_{13}H_8(C_6H_4 \cdot C_6H_5) \cdot O-]_2$. *B.* Beim Kochen von 9-Chlor-9-p-xenyl-fluoren in Benzol mit Kupferbronze unter Einleiten von Sauerstoff (SCH., H., *A.* **372**, 31). — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol). F: 193°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Tiefblaugrün löslich in konz. Schwefelsäure.

2. ***9-Phenyl-9-[4-oxy-phenyl]-fluoren, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-diphenylen-methan*** $C_{25}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von 9-Oxy-9-phenyl-fluoren und Phenol in Eisessig mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 77; KLIEGL, *B.* **38**, 290). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189,5—190° (K.), 191° (U., v. W.). Krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen mit Krystallalkohol, die an der Luft zu einer kreideähnlichen Masse verwittern (K.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (U., v. W.). Unlöslich in verd. Natronlauge (U., v. W.). — Natriumsalz. Nadeln. Wird durch Salzsäure nur schwer zersetzt (K.).

Acetat $C_{27}H_{20}O_2 = C_{13}H_8(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Phenyl-9-[4-oxy-phenyl]-fluoren, Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **38**, 291). — Nadeln (aus wenig Eisessig oder viel Alkohol). F: 176°.

2. 10-Oxy-9.9-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)

$C_{26}H_{20}O = C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CH(OH) \end{matrix} \right> C_6H_4$. *B.* Man löst 10-Brom-9.9-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) in siedendem Eisessig und fügt Wasser hinzu (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1804). — Krystalle. F: 240—241°. In konz. Schwefelsäure orangerot löslich.

Äthyläther $C_{28}H_{24}O = (C_6H_5)_2C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10-Brom-9.9-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1804). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. In konz. Schwefelsäure orangerot löslich.

3. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{22}O$.

1. ***α-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen*** $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5):C(OH) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α.β.β-Triphenyl-propiophenon $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 661.

2. ***γ-Oxy-α.α.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen*** $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von α.α-Diphenyl-β-benzoyl-äthylen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Produktes mit verd. Salzsäure (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **39**, 1034). — Prismatische Krystalle (aus Petroläther oder Alkohol). F: 138° bis 139°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Tetraphenylallen über. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzophenon. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol oder mit Jodwasserstoff liefert α.α.γ.γ-Tetraphenyl-propan. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 1.3.3-Triphenyl-inden (Bd. V, S. 750), bei der Einw. von Brom dessen Monobromderivat.

3. ***1-Oxycinnamyl-3-cinnamyliden-inden, 1-Oxycinnamyl-3-cinnamal-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{27}H_{22}O = C_6H_4 \left< \begin{matrix} C{=}CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \\ \quad CH \\ C{-}CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$.

Zur Konstitution vgl. THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 257 Anm. — *B.* Neben 3-Cinnamyliden-inden aus Inden und Zimtaldehyd in methylalkoholischem Kali (THIELE, *B.* **33**, 3399). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in Essigester. — Die Benzollösung gibt mit viel H_2SO_4 eine ziemlich beständige Grünfärbung.

4. 10-Oxy-9-äthyl-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)

$C_{30}H_{28}O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \qquad | \\ C_6H_4 \cdot C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 9.10-Oxido-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C{-}CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \qquad | >O \\ C_6H_4 \cdot C{-}CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2377) und Äthylmagnesiumbromid (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 258). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

18. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{20}O$.

1. ***10-Oxy-9-benzhydryl-anthracen, 10-Benzhydryl-anthranol-(9), ms-Benzhydryl-anthranol, Diphenyl-[10-oxy-anthranyl-(9)]-methan*** $C_{27}H_{20}O$ $= C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[CH(C_6H_5)_2]\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

10-Acetoxy-9-benzhydryl-anthracen, [10-Benzhydryl-anthranyl-(9)]-acetat, Diphenyl-[10-acetoxy-anthranyl-(9)]-methan $C_{29}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Anthrachinon-diphenylmethid mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (PADOVA, *C. r.* **149**, 219; *A. ch.* [8] **19**, 393). — Weiße Nadeln (aus Xylol). F: 228—229° (Zers.). Fluoresciert in Lösung stark violett.

2. ***Phenyl-di-α-naphthyl-carbinol*** $C_{27}H_{20}O = (C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-di-α-naphthyl-benzoyl-methan (Syst. No. 665) mit alkoh. Kali (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 506). — F: 160—170°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther und Aceton. — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Phenyl-di-α-naphthyl-methan.

3. ***3-Oxy-1.2.3-triphenyl-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{27}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zusatz von Wasser oder Natriumacetat zu einer Lösung von 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden in heißer Essigsäure (KOHLER, *Am.* **40**, 224). — Prismen (aus Essigsäure). F: 129°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin. Kalte konz. Schwefelsäure löst leicht unter Bildung einer intensiv roten Lösung, deren Färbung beim Erhitzen bestehen bleibt.

$C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)(C_6H_5)\\C(C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$

Methyläther $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_3C_9H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden beim Auflösen in Methylalkohol (KOHLER, *Am.* **40**, 225). Aus 3-Oxy-1.2.3-triphenyl-inden beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure (K.). — Tafeln. F: 153°. Gleicht im allgemeinen dem Äthyläther (s. u.).

Äthyläther $C_{29}H_{24}O = (C_6H_5)_3C_9H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden beim Auflösen in Alkohol (KOHLER, *Am.* **40**, 226). Aus 3-Oxy-1.2.3-triphenyl-inden beim Kochen der alkoh. Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure (K.). Als Nebenprodukt bei der Einw. von alkoh. Kali auf α-Brom-α.β.β-triphenyl-propiophenon (K.). — Prismen (aus Aceton). F: 172°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, löslich in Aceton, siedendem Äther, schwer löslich in Alkohol, Ligroin. — Wird in heißem Eisessig durch CrO_3 zu o-Dibenzoyl-benzol oxydiert.

Bis-[1.2.3-triphenyl-indenyl-(3)]-peroxyd $C_{54}H_{38}O_2 =$ $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\text{—O—O—}C(C_6H_5)\\C(C_6H_5)\geqslant C\cdot C_6H_5\;\; C_6H_5\cdot C\leqslant C(C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden in Benzol mit amalgamiertem Zink und läßt die erhaltene Lösung an trockner Luft verdunsten (KOHLER, **40**, 228). — Prismen (aus Chloroform + Äther). Zersetzt sich bei ca. 155°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Alkohol, Äther. — Die Lösung in Schwefelsäure ist rot und gibt beim Verdünnen mit Wasser 3-Oxy-1.2.3-triphenyl-inden.

2. 9-Benzyl-10-[α-oxy-benzyl]-anthracen, Oxydibenzylanthracen, Phenyl-[10-benzyl-anthranyl-(9)]-carbinol $C_{28}H_{22}O$ =

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[CH(OH)\cdot C_6H_5]\\C(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Aus 9-Benzyl-10-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen (S. 736) und alkoh. Kalilauge (LIPPMANN, FRITSCH, *M.* **25**, 806). — Fleischrote Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung in Alkohol zeigt rote Fluorescenz.

9-Benzyl-10-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen $C_{30}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{14}H_8\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 9-Benzyl-10-[α-brom-benzyl]-anthracen in kochendem Benzol beim Zutropfen von Alkohol (LIPPMANN, FRITSCH, *M.* **25**, 802; vgl. LIPPMANN, POLLAK, *M.* **23**, 678). — Weiße Krystalle (aus Äther); F: 197°. Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_4$ Mol. C_6H_6 und schmilzt so bei 217°. — Beim Kochen mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure entsteht der Äther $(C_{28}H_{21})_2O$ (s. u.).

Bis-{phenyl-[10-benzyl-anthranyl-(9)]-methyl}-äther $C_{56}H_{42}O = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{14}H_8\cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Aus 9-Benzyl-10-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen beim Kochen mit $5^0/_0$iger

Schwefelsäure (LIPPMANN, FRITSCH, *M.* **25**, 803). — Weiße Schuppen (aus Chloroform + Alkohol). F: 213—215°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren bläulich.

9-Benzyl-10-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen $C_{30}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Benzyl-10-[α-brom-benzyl]-anthracen, gelöst in Chloroform, und Silberacetat auf dem Wasserbad (LIPPMANN, FRITSCH, *M.* **25**, 804). Aus 9-Benzyl-10-[α-oxy-benzyl]-anthracen und Acetylchlorid (L., F.). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Erweicht bei 158°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Äther; schwer in Benzin, Essigsäure und CS_2. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. Färbt sich mit Schwefelsäure grün.

3. 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3 oder 5) $C_{29}H_{24}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=\!=\!=}C(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} \!\!> CH_2$ oder $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}C(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot HC{-}CH(C_6H_5) \end{matrix} \!\!> CH \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 126°) und rotem Phosphor am Rückflußkühler (HENDERSON, CORSTORPHINE, *Soc.* **79**, 1257, 1261). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 170—180° Tetraphenylcyclopenten (Bd. V, S. 751) und Tetraphenylcyclopentan (Bd. V, S. 746). Durch Einw. von Brom auf eine Lösung von Tetraphenylcyclopentenol in Chloroform entsteht Brom-tetraphenylcyclopentenol (s. u.). Mit PCl_5 oder alkoh. Salzsäure entsteht Chlor-tetraphenyl-cyclopenten (Bd. V, S. 751).

Acetat $C_{31}H_{26}O_2 = (C_6H_5)_4C_5H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetraphenylcyclopentenol (s. o.) mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (HENDERSON, CORSTORPHINE, *Soc.* **79**, 1262). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 181° bis 182°. Leicht löslich in Benzol, viel weniger in Alkohol.

Brom-tetraphenylcyclopentenol $C_{29}H_{23}OBr = C_{29}H_{22}Br \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Tetraphenylcyclopentenol (s. o.) in Chloroform (HENDERSON, CORSTORPHINE, *Soc.* **79**, 1263). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 215°. Leicht löslich in Benzol.

19. Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-36}O$.

α-Dypnopinalkohol, α-Dypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) und andere Dypnopinakolinalkohole s. bei Dypnon, Syst. No. 654.

20. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{31}H_{24}O$.

1. ***Phenyl-bis-p-diphenylyl-carbinol, Phenyl-di-p-xenyl-carbinol*** $C_{31}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Diphenyl-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, *A.* **368**, 300). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 151°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Die Lösung in Eisessig färbt sich mit Schwefelsäure fuchsinrot.

2. ***Dihydro-α.α.α-trinaphthylcarbinol*** $C_{31}H_{24}O = C_{31}H_{23} \cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer Benzollösung des stabilen α.α.α-Trinaphthylcarbinols mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2401). — Nadeln (aus Benzol). F: 160° bis 161° (korr.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

Dichlorid des α.α.α-Trinaphthylcarbinols $C_{31}H_{22}OCl_2 = C_{31}H_{21}Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von stabilem α.α.α-Trinaphthylcarbinol in Acetylchlorid mit PCl_5 (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2402). — Nadeln (aus Benzol). F: 238—239° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol, löslich in Chloroform.

2. Oxy-Verbindungen $C_{32}H_{26}O$.

1. ***a-Oxy-2-benzhydryl-triphenylmethan, Diphenyl-[2-benzhydryl-phenyl]-carbinol*** $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$.

Methyläther $C_{33}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester, Zersetzung des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Eiswasser und Behandlung des Produktes mit Methylalkohol (HALLER, GUYOT, *C. r.* **139**, 12; *Bl.* [3] **31**, 984). — Weiße Krystalle (aus Toluol + Alkohol). F: 215°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die jedoch sehr bald unter Abspaltung von $CH_3 \cdot OH$ und Bildung von 9.9.10-Triphenyl-anthracendihydrid-(9.10) verschwindet. Liefert beim Einleiten von trocknem HCl in die siedende Eisessiglösung 9.9.10-Triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10).

2. ***a-Oxy-4-benzhydryl-triphenylmethan, Diphenyl-[4-benzhydryl-phenyl]-carbinol*** $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Benzoyl-triphenylmethan und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **41**, 2424; Ж. **40**, 1370). — *Farblose Krystalle (aus Alkohol); F: 135—137°; ziemlich schwer löslich* in kaltem Alkohol. Benzolhaltige Krystalle aus Benzol, die auch nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff das Krystallbenzol noch enthalten; F: 92—93°; leicht löslich in heißem Benzol, Essigester und Alkohol; verliert bei höherem Erhitzen das Krystallbenzol unter gleichzeitiger Zersetzung (Orangefärbung).

Äthyläther $C_{34}H_{30}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *a*-Oxy-4-benzhydryl-triphenylmethan und Äthylalkohol in Gegenwart von Acetylchlorid (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **41**, 2425; Ж. 40, 1371). — Prismatische Krystalle (aus Essigester). F: 186°.

21. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{31}H_{22}O$.

1. ***a.a.a-Trinaphthylcarbinol*** $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_3C \cdot OH$.

a) Stabile Form. *B.* Man bringt das Chlorid der *a*-Naphthoesäure mit überschüssigem *a*-Naphthylmagnesiumbromid in äther. Lösung zur Reaktion und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, indem man gleichzeitig nur so weit kühlt, daß die Lösung in lebhaftem Sieden bleibt (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2397). Beim Erhitzen der Krystalläther- oder -benzolverbindung des labilen *a.a.a*-Trinaphthyl-carbinols (s. u.) auf 160° (SCH., M.). — Prismen (aus Benzol). F: 168—169° (korr.). Fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, löslich in Benzol, heißem Eisessig, leicht löslich in warmem Chloroform. — Wird durch Zink und Eisessig-Salzsäure, ferner durch Natrium in feuchtem Äther und Benzol nicht verändert. Beim Kochen der Benzollösung mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht Dihydro-*a.a.a*-trinaphthylcarbinol. Liefert beim Kochen mit PCl_5 in Acetylchlorid das Dichlorid des *a.a.a*-Trinaphthylcarbinols und mit feuchtem $POCl_3$ in Acetylchlorid auf dem Wasserbade *a*-Naphthyl-dinaphthylen-chlormethan (Bd. V, S. 759). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; wird aus dieser Lösung bei sofortigem Zusatz von Wasser unverändert gefällt; nach längerem Stehen bewirkt Wasserzusatz keine Fällung mehr. — Gibt keine Krystallverbindung mit Äther oder Benzol.

b) Labile Form. Krystallätherverbindung des labilen *a.a.a*-Trinaphthylcarbinols $2(C_{10}H_7)_3C \cdot OH + 3(C_2H_5)_2O$. *B.* Man bringt das Chlorid der *a*-Naphthoesäure mit überschüssigem *a*-Naphthylmagnesiumbromid zur Reaktion und zersetzt das Reaktionsprodukt unter Eiskühlung mit Wasser (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2398). Nadeln (aus viel Äther). Schmilzt unter Aufschäumen bei 103—104° (korr.). Verliert beim Liegen an der Luft allmählich den Äther unter Gelbfärbung. Geht beim Erhitzen auf 160° in das stabile *a.a.a*-Trinaphthylcarbinol über. Liefert beim Umkrystallisieren aus Benzol die Krystallbenzolverbindung $3(C_{10}H_7)_3C \cdot OH + C_6H_6$. — Krystallbenzolverbindung des labilen *a.a.a*-Trinaphthylcarbinols $3(C_{10}H_7)_3C \cdot OH + C_6H_6$. *B.* Beim Umkrystallisieren der Krystallätherverbindung aus kaltem Benzol oder beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2399). Nadeln. Schmilzt unter Aufschäumen bei 123° (korr.). Gibt beim Liegen sehr langsam das Benzol unter Gelbfärbung ab. Liefert *beim Erhitzen auf 160° das stabile a.a.a-Trinaphthylcarbinol.*

Hexanitro-*a.a.a*-trinaphthylcarbinol $C_{31}H_{16}O_{13}N_6 = [C_{10}H_5(NO_2)_2]_3C \cdot OH$. *B.* Aus stabilem *a.a.a*-Trinaphthylcarbinol durch rauchende gekühlte Salpetersäure (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2400). — Gelbes Pulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 236—240° (korr.). Unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther, kaum löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Eisessig, leicht in Aceton.

2. *a.a.β-Trinaphthylcarbinol* $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_3C\cdot OH$. *B.* Aus überschüssigem α-Naphthylmagnesiumbromid und dem Chlorid der β-Naphthoesäure in Äther (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2400). — Nadeln (aus Benzol). F: 263—264° (korr.). Sehr wenig löslich in Ligroin, Alkohol, Äther, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Benzol, Aceton, Chloroform. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orange.

2. Oxy-Verbindungen $C_{32}H_{24}O$.

1. ***10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{32}H_{24}O = C_6H_4{<}{C(C_6H_5)_2 \atop C(OH)(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Einw. einer konz. Benzollösung von ms.ms-Diphenyl-anthron auf eine äther. Phenylmagnesiumbromidlösung (HALLER, GUYOT, *C. r.* **139**, 10; *Bl.* [3] **31**, 981). — Farblose Krystalle, die 1 Mol. Krystalläther enthalten, diesen erst bei 120° verlieren und dann bei 200° schmelzen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 9.9.10-Triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (H., G., *C. r.* **139**, 11; *Bl.* [3] **31**, 983). Kondensiert sich in Eisessiglösung leicht mit Phenolen und aromatischen Aminen, z. B. mit Phenol zu 9.9.10-Triphenyl-10-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), mit Dimethylanilin zu 9.9.10-Triphenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (H., G., *C. r.* **140**, 283; *Bl.* [3] **33**, 377). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (H., G., *C. r.* **139**, 10; *Bl.* [3] **31**, 982).

Methyläther $C_{33}H_{26}O = (C_6H_5)_3C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) in Toluol mit methylalkoh. Salzsäure (H., G., *C. r.* **139**, 11; *Bl.* [3] **31**, 982). — Weiße Blättchen. F: 218°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 9.9.10-Triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Äthyläther $C_{34}H_{28}O = (C_6H_5)_3C_{14}H_8\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog wie der Methyläther (H., G., *C. r.* **139**, 11; *Bl.* [3] **31**, 983). — Weiße Nadeln. F: 250°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 9.9.10-Triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2. ***Pyrodypnopinakolinalkohol*** $C_{32}H_{24}O = C_{32}H_{23}\cdot OH$ s. bei Dypnon, Syst. No. 654.

22. Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-42}O$.

Dehydropyrodypnopinalkohol, Dehydrodypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{22}O = C_{32}H_{21}\cdot OH$ s. Bd. V, S. 759.

23. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O$.

1. **Tris-p-diphenylyl-carbinol, Tri-p-xenyl-carbinol** $C_{37}H_{28}O = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 4-Jod-diphenyl und Diphenyl-carbonsäure-(4)-methylester oder 4.4'-Diphenyl-benzophenon nach der GRIGNARDschen Methode (SCHLENK, *A.* **368**, 301). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 207—208°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit Schwefelsäure intensiv blaustichig rot.

Bis-[tris-p-xenyl-methyl]-peroxyd $C_{74}H_{54}O_2 = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus der Lösung des Tri-p-xenyl-methyls durch Einw. von Luftsauerstoff (SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN, *A.* **372**, 20). — Krystalle (aus Benzol). F: 198°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. **α-Oxy-4-triphenylmethyl-triphenylmethan, p-Triphenylmethyl-triphenylcarbinol** $C_{38}H_{30}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Pyridin auf α-Brom-4-triphenylmethyl-triphenylmethan (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 4714; Ж. **37**, 115). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 220—220,5°; schwer löslich in Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther und Petroläther (T.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe (T.). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1496.

24. Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-48}O$.

9.9.10-Triphenyl-10-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{38}H_{28}O = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Phenol in siedender Eisessiglösung unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 379). — Prismen. F: 308°. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, leicht löslich in alkoh. Kalilauge.

Äthyläther $C_{40}H_{32}O = (C_6H_5)_3C_{14}H_8\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von diazotiertem 9.9.10-Triphenyl-10-[4-amino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit absol. Alkohol (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 287; *Bl.* [3] **33**, 380). — Krystalle. F: 265°. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

B. Dioxy-Verbindnngen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Cyclopentandiol-(1.2)*** $C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH(OH)\\H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1.2-Dibrom-cyclopentan mit Kaliumcarbonatlösung (MEISER, *B.* **32**, 2050). — Durchscheinende Masse. F: 48—49,5°. Kp_{12}: 126,5—127,5°; Kp: 226,5—227°. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, weniger in Äther. Sehr hygroskopisch. Schmeckt süß.

Diacetat $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclopentandiol-(1.2), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MEISER, *B.* **32**, 2051). — Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch. Erstarrt nicht bei —18°. Kp: 224—226°.

3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 76—77° $C_5H_8O_2Br_2 = \begin{matrix}BrHC\cdot CH(OH)\\H_2C\cdot CHBr\text{—}\end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Permanganatlösung auf eine alkoh. Lösung des flüssigen 3.5-Dibrom-cyclopentens-(1) (Bd. V, S. 62) bei 0—2° in Gegenwart von Magnesiumsulfat (THIELE, *A.* **314**, 307). — Weiche weiße Nadeln (aus Benzol). Schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 76—77°, nach sehr langem Liegen im Vakuum bei 78°. Nimmt an der Luft Wasser auf, das im Vakuum entweicht. — Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht α.α'-Dibrom-glutarsäure vom Schmelzpunkt 169—170° (Bd. II, S. 636).

3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 75,5° $C_5H_8O_2Br_2 = \begin{matrix}BrHC\cdot CH(OH)\\H_2C\cdot CHBr\text{—}\end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Analog dem bei 76—77° schmelzenden Isomeren (s. o.) aus dem festen 3.5-Dibrom-cyclopenten-(1) (Bd. V, S. 62) (THIELE, *A.* **314**, 303). — Prismen (aus Benzol). F: 75,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, schwer in kaltem Benzol und kaltem Wasser; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Wird durch Chromsäure zu α.α'-Dibrom-glutarsäure vom Schmelzpunkt 142—143° (Bd. II, S. 636) oxydiert.

2. ***Dioxy-Verbindung*** $C_5H_{10}O_2 = C_5H_8(OH)_2$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Entsteht neben seinen Oxydationsprodukten aus 12,5 g „Vinyltrimethylen" (Bd. V, S. 62) und 1800 ccm 2%iger $KMnO_4$-Lösung (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 100). — Süß schmeckender Sirup. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{756}: 206—207°; Kp_{30}: 115°. D_0^0: 1,094; D_0^{20}: 1,059. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen α-Oxy-glutarsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure usw.

2. Dioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexandiol-(1.2), Hexahydrobrenzcatechin*** (Hexanaphthylenglykol) $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$.

a) ***Cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 99—100°, α-Cyclohexandiol-(1.2), „trans"-Cyclohexandiol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2\cdot\ -CH_2}>CH\cdot OH$. Zur Konfiguration[1]) vgl. BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 233, 281. — *B.* Aus Cyclohexen durch Oxydation mit 2—4%iger $KMnO_4$-Lösung (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 22). Durch Einw. von Silberacetat in Eisessig auf die Verbindungen $C_6H_{10}ClI$ (Bd. V, S. 25), $C_6H_{10}BrI$ (Bd. V, S. 26) und $C_6H_{10}I\cdot O\cdot Ac$ (Bd. VI, S. 7, 8), die durch Behandlung von Cyclohexen mit Quecksilbersalzen und Jod oder mit Säureanhydriden, Jod und Quecksilberoxyd entstehen, und Verseifen der entstandenen Diacylderivate des Cyclohexandiols durch K_2CO_3-Lösung (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 276). — Tafeln. Rhombisch bipyramidal (WYRUBOW, *Bl.* [3] **29**, 234; *A. ch.* [8] **6**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 606). Die Krystalle sind im optischen Verhalten verschieden von denen des Cyclohexandiols-(1.2) vom Schmelzpunkt 104° (W.). F: 99—100° (M.; B.). Kp: 225° (M.), 231—233° (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, schwer in Äther (M.). — Verbindet sich in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge „cis"-Cyclohexandiol-(1.2) zu einer Doppelverbindung (s. u.) (LEROUX, *C. r.* **148**, 933; *A. ch.* [8] **21**, 541).

b) ***Cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 104°, β-Cyclohexandiol-(1.2), „cis"-Cyclohexandiol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2\ -\ CH_2}>CH\cdot OH$. Zur Konfiguration[1]) vgl. BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 233, 281. — *B.* Man erhitzt 6 g „cis"-2-Jod-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 7) mit 10 ccm wäßr. 15%iger Kalilauge im geschlossenen Rohr zunächst 20 Minuten auf 75—80°, dann 2 Stdn. auf 115—120° (BRUNEL, *C. r.* **136**, 383; *Bl.* [3] **29**, 231; *A. ch.* [8] **6**, 246). Man erhitzt Cyclohexenoxyd mit Wasser 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 115° (B., *C. r.* **137**, 63; *Bl.* [3] **29**, 884; *A. ch.* [8] **6**, 245). Durch Verseifen der Ester des „trans"-2-Jod-cyclohexanols-(1) (Bd. VI, S. 7, 8) mit verd. alkoh. Kalilauge (B., *A. ch.* [8] **6**, 279). — Tafeln (aus Alkohol-Benzol). Rhombisch bipyramidal (WYRUBOW, *C. r.* **136**, 384; *Bl.* [3] **29**, 232; *A. ch.* [8] **6**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 607). F: 104°; Kp_{760}: 236° (geringe Bräunung); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, ziemlich in Äther, löslich in siedendem Benzol (B.). — Verbindet sich in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge „trans"-Cyclohexandiol-(1.2) zu einer Doppelverbindung (s. u.) (LEROUX, *C. r.* **148**, 933; *A. ch.* [8] **21**, 541). — Schmeckt schwach süß mit bitterem Nachgeschmack (B.).

Doppelverbindung von „cis"- mit „trans"-Cyclohexandiol-(1.2) $C_{12}H_{24}O_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von „cis"- und „trans"-Cyclohexandiol-(1.2) in Benzollösung (LEROUX, *C. r.* **148**, 933; *A. ch.* [8] **21**, 541). Durch Überleiten von Brenzcatechindämpfen bei 130° in einem raschen Wasserstoffstrom über fein verteiltes Nickel (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1195; *A. ch.* [8] **16**, 91). — Krystalle. F: 73° (L.), 75—76° (S., M.). Kp: 225° (S., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (S., M.).

Monomethyläther des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) $C_7H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des „cis"-2-Jod-cyclohexanols-(1) (Bd. VI, S. 7) und Silberoxyd in Gegenwart von 80%igem Alkohol (BRUNEL, *C. r.* **136**, 384; *Bl.* [3] **29**, 233; *A. ch.* [8] **6**, 267). — Flüssig. Kp_{762}: 184—185°. $D^{11,4}$: 0,9657. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht „cis"-Cyclohexandiol-(1.2). — Geruch und Geschmack aromatisch.

Monoäthyläther des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) $C_8H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{762}: 195°; $D^{11,4}$: 0,9467; ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; Geruch und Geschmack minzeartig (BRUNEL, *C. r.* **136**, 384; *Bl.* [3] **29**, 233; *A. ch.* [8] **6**, 268).

Bis-[2-acetoxy-cyclohexyl]-äther $C_{16}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexenoxyd mit Eisessig unter Druck in sehr geringer Menge, neben dem Diacetat des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 264). — Dicklicher Sirup. Kp: 332—333°.

Diacetat des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus „cis"-Cyclohexandiol-(1.2) und Essigsäureanhydrid in der Hitze (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 248). Durch Erhitzen von Cyclohexenoxyd mit Eisessig unter Druck, neben Bis-[2-acetoxy-cyclohexyl]-äther (B., *A. ch.* [8] **6**, 264). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 253°.

2. ***Cyclohexandiol-(1.3), Hexahydroresorcin*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2\text{——}CH_2}>CH\cdot OH$. cis(?)-Form. *B.* In sehr geringer Menge durch Überleiten von Resorcindämpfen bei 130° in einem raschen Wasserstoff-Strom über fein verteiltes Nickel (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1195; *A. ch.* [8] **16**, 92). — F: 65°.

[1]) Zu anderen Ergebnissen bezüglich der Konfiguration gelangten nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] VAN LOON (*C.* **1920** I, 332) und BÖESEKEN, VAN GIFFEN, DERX (*R.* **39**, 183; *C.* **1921** I, 811).

3. ***Cyclohexandiol-(1.4), Hexahydrohydrochinon, Chinit*** $C_6H_{12}O_2$ = $HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$.

a) ***cis-Chinit*** $C_6H_{12}O_2$ = $HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Überleiten von Hydrochinondämpfen bei 130° in einem raschen Wasserstoffstrom über Nickel (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1194; *A. ch.* [8] **16**, 91). Neben trans-Chinit beim Eintragen von 260 g 3%igem Natriumamalgam in eine gekühlte Lösung von 10 g Cyclohexandion-(1.4) und 4 g $NaHCO_3$ in 100 ccm Wasser unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 (BAEYER, *A.* **278**, 92). Nimmt man das so erhaltene Stereoisomeren-Gemisch in siedendem Aceton auf, so scheidet sich nach dem Erkalten zuerst reiner trans-Chinit vollständig aus (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **34**, 507). Trennung in Form der Diacetate: B. — Prismen (aus Aceton). F: 100—102° (B.), 102° (W., L.). Im Vakuum sublimierbar (W., L.). Destilliert unzersetzt (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (B.) und Aceton (W., L.), sehr wenig löslich in Äther und Chloroform (B.). — Wird von $KMnO_4$ nicht verändert (B.). Rauchende Bromwasserstoffsäure erzeugt flüssiges und festes 1.4-Dibrom-cyclohexan (B.). Bei der Einw. heißer 60%iger Schwefelsäure entsteht Phenylcyclohexan (W., L.). — Schmeckt anfangs schwach süß, dann bitter (B.).

Diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Chinit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **278**, 93). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 34—36°. Kp_{25}: 145—147°; Kp_{710}: 245—250°.

b) ***trans-Chinit*** $C_6H_{12}O_2$ = $HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Überleiten von Hydrochinondämpfen bei 170° in einem raschen Wasserstoffstrom über fein verteiltes Nickel, neben cis-Chinit, Cyclohexanol und Phenol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1194; *A. ch.* [8] **16**, 90; vgl. LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 543). Bildung aus Cyclohexandion-(1.4) s. bei der cis-Form. — Täfelchen (aus Aceton). F: 139° (BAEYER, *A.* **278**, 94; WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **34**, 507). Destilliert unzersetzt (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.), schwer in kaltem Aceton (W., LES.), sehr wenig in Äther und Chloroform (B.). — Verhält sich chemisch wie cis-Chinit (B.; W., LES.). Hat auch denselben Geschmack (B.).

Diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Chinit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **278**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. Kp_{25}: 145—147°; Kp_{710}: 245—250°.

4. Derivat eines ***Cyclohexandiols*** $C_6H_{12}O_2 = C_6H_{10}(OH)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Trichlorcyclohexandiol, Trichlorhydrin des Quercits $C_6H_9O_2Cl_3 = C_6H_7Cl_3(OH)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von Quercit mit konz. Salzsäure auf 120—140° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 56). — Nadeln. F: 155°.

5. ***1-Methylol-cyclopentanol-(1)*** $C_6H_{12}O_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Methylencyclopentan durch Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° (WALLACH, *A.* **347**, 325). — F: 39—41°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Cyclopentylformaldehyd $C_5H_9\cdot CHO$ (Syst. No. 612).

3. Dioxy-Verbindungen $C_7H_{14}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_7H_{14}O_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des 1-Methyl-cyclohexens-(1) mit $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* **359**, 299). — Kryställchen (aus Äther). F: 67°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Oxalsäurelösung, schneller und vollständiger beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(2).

2. ***1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4)*** $C_7H_{14}O_2$ = $HO\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem rechtsdrehenden 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan $C_7H_{12}O$ (Syst. No. 2363) durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (STADNIKOW, Ж. **36**, 486; *C.* **1904 II**, 219). — Sirup. Kp_{18}: 134°.

Diacetat $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des rechtsdrehenden 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexans mit Essigsäureanhydrid (STADNIKOW, Ж. **36**, 486; *C.* **1904 II**, 219). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{40}: 157° bis 158°

3. ***1-Methylol-cyclohexanol-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Methylencyclohexans mit 1 %iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 331). Aus 1.1¹-Dibrom-1-methyl-cyclohexan durch wäßr. Kaliumcarbonatlösung bei 75° (FAWORSKI, BORGMANN, *B.* **40**, 4866). — Tafeln (aus Alkohol-Äther). F: 76—76,5° (F., B.), 76—77° (W., I.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, leicht in heißem Wasser, schwer in Äther (W., I.). — Gibt bei Einw. verd. Säuren Hexahydrobenzaldehyd (W., I.; F., B.).

4. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$.

1. ***1-Methylol-cycloheptanol-(1)*** $C_8H_{16}O_2 = \substack{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Methylencycloheptan durch Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lösung bei 0° (WALLACH, KÖHLER, *C.* **1909** II, 602; W., *A.* **345**, 148). — F: 50—51°. Kp_{16}: 135—140°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure neben hochsiedenden Kondensationsprodukten Cycloheptylformaldehyd.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandiol-(3.5)*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$.

Monoäthyläther $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C<\substack{CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\CH(OH)——CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 20 g 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) in 400 ccm absol. Alkohol durch Reduktion mit 32 g Natrium (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 74). Bei der Reduktion von 20 g des Äthyläthers des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) in 400 ccm Alkohol mit 33 g Natrium (C., R., *Soc.* **93**, 642). — Öl. Kp_{25}: 131° (C., R., *Soc.* **93**, 642); Kp_{25}: 135° (C., R., *Soc.* **91**, 74). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Druck entsteht ein Gemisch von Verbindungen $C_8H_{13}Br$ und $C_8H_{14}Br_2$, aus welchem beim Erhitzen mit Chinolin ein Gemisch von 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4) (Bd. V, S. 117) und 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5) (Bd. V, S. 118) entsteht (C., R., *Soc.* **93**, 631, 642).

Äthylätheracetat $C_{12}H_{22}O_3 = H_2C<\substack{CH(O\cdot C_2H_5)——CH_2\\CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Monoäthyläther (s. o.) durch Einw. von Acetylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 74). — Campherartig riechendes Öl. Kp_{23}: 129°.

3. ***2-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2——CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben 1-Methyl-cyclohexanon-(2) bei der Oxydation des 2-Methyl-1-methylen-cyclohexans mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BESCHKE, *A.* **347**, 338). — F: 59—60°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Säure Hexahydro-o-toluylaldehyd.

4. ***3-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2——CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben 1-Methyl-cyclohexanon-(3) bei der Oxydation des linksdrehenden 3-Methyl-1-methylen-cyclohexans mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *A.* **347**, 343). — Sehr zähflüssige Masse. Kp_{30}: 150—153°. — Liefert bei Einw. verdünnter Schwefelsäure Hexahydro-m-toluylaldehyd.

5. ***1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(2.5), Dimethylchinit*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5) (BAEYER, *B.* **25**, 2122; ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3206). — Sirupartige Masse.

6. ***4-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan durch Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, EVANS, *A.* **347**, 346). — F: 87—88°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Säuren nur wenig Hexahydro-p-toluylaldehyd, daneben aber wahrscheinlich einen ungesättigten Alkohol.

5. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$.

1. ***1.2-Dimethyl-cycloheptandiol-(1.2)*** $C_9H_{18}O_2 = \substack{H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\\H_2C——CH_2——CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$.

a) ***Präparat von Kipping, Perkin.*** *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Vol. α.ε-Diacetyl-pentan in 5—6 Vol. Äther mit 150 ccm konz. Sodalösung und trägt unter Abkühlen 25—30 At.-Gew. Natrium ein (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **59**, 218). — Dickes Öl von brennendem Geschmack und thymianähnlichem Geruch. Kp_{180}: 201°; Kp_{100}: 180—185°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 100° 2-Jod-1.2-dimethyl-cycloheptanol-(1), welches bei weiterem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 230—260° in 1.2-Dimethyl-cycloheptan (?) übergeht. — $NaC_9H_{17}O_2+H_2O$. Halbkrystallinisch; zerfließlich.

Diacetat $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_7H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{65}: 199—202°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser (K., P., *Soc.* **59**, 226).

b) ***Präparat von Grignard, Vignon.*** *B.* Durch Einw. von Diacetyl auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid (Bd. IV, S. 668) (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* **144**, 1360). — Gelbliche, ziemlich zähe Flüssigkeit von buttersäureartigem unangenehmen Geruch. Kp_{14}: 122—126°.

Diacetat $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_7H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kp_{12}: 129—131° (C., V., *C. r.* **144**, 1360).

2. ***1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexanol-(1), Dimethyl-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-carbinol*** $C_9H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und $CH_3\cdot MgI$ (TARBOURIECH, *C. r.* **149**, 605). — Krystalle von campherartigem Geruch (aus 40%igem Alkohol). F: 83°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. — Wird in Eisessiglösung durch CrO_3 zu Aceton und Cyclohexanon oxydiert (T., *C. r.* **149**, 605). Liefert bei der Einw. von Säuren 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexan und einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Bd. V, S. 121) (T., *C. r.* **149**, 862).

3. ***1.3-Dimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(5)*** $C_9H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\\ CH(OH)\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Neben 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) bei der Behandlung von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1285) mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486). — Sirup. Kp_{14}: 159—161°. In Wasser leicht löslich.

Diacetat $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_8(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{13}: 160°; nicht mischbar mit Wasser (H. F., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486).

4. ***1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclopentanol-(4 oder 5)*** $C_9H_{18}O_2 = \begin{smallmatrix}HO\cdot HC\text{———}CH_2\\ H_2C-CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ oder $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\ HO\cdot HC\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man schüttelt 1-Methyl-2-[methoäthylol-(2¹)]-cyclopenten-(4) (S. 50) mit verd. Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 594). — Nadeln (aus Äther). F: 70—72°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in kaltem Benzol, Petroläther.

5. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentanol-(1)*** $C_9H_{18}O_2 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\\ (CH_3)(HO)C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man schüttelt 5 g 1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopenten-(1 oder 5) (S. 51) mit 300 ccm 5%iger Schwefelsäure bis zur völligen Lösung (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 593). — Krystalle (aus Wasser). F: 75°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther. — Die Lösung in Essigsäureanhydrid gibt mit etwas Schwefelsäure eine unbeständige rote Färbung.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_2$.

1. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclohexanol-(1), m-Menthandiol-(1.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***„cis"-m-Menthandiol-(1.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man schüttelt 5 ccm m-Menthen-(6)-ol-(8) 7 Tage mit 600 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1889), mit 350 ccm 5%iger Schwefelsäure und läßt 10 Tage stehen (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 501). — Wollige Masse (aus Äther). F: 94° (F., P.). Leicht löslich in Äther, sehr leicht in Wasser (P., T.). — Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff überwiegend „trans"-Carvestren-bis-hydrobromid (Bd. V, S. 47) neben „cis"-Carvestren-bis-hydrobromid (P., T.).

b) ***„trans“-m-Menthandiol-(1.8)*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\text{———}CH_2\\C(CH_3)(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man versetzt 5 g „trans“-Carvestren-bis-hydrobromid in 50 g kaltem Eisessig mit 10 g Silberacetat unter Kühlung und verseift das entstehende ölige Acetat mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 502; vgl. BAEYER, *B.* **27**, 3490). Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (P., T.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 126—127° (P., T.), 127° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Petroläther (P., T.).

c) ***Rechtsdrehendes m-Menthandiol-(1.8) von ungewisser Konfiguration, Silveterpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C<\substack{CH_2\text{———}CH_2\\C(CH_3)(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Neben Silveterpineol bei der Einw. von heißer 2%iger Kalilauge auf Silvestren-bis-hydrochlorid (Bd. V, S. 46) (WALLACH, *C.* **1907** II, 982; *A.* **357**, 72). — Durchsichtige Krystalle (aus Essigester). F: 135—136°. In Wasser und Alkohol viel löslicher als die Terpine der Dipentenreihe. $[\alpha]_D^{18}$: +27,43° (in Methylalkohol; p = 8,12).

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandiol-(1.4), p-Menthandiol-(1.4), „Terpinen-Terpin“*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C(OH)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten in geringer Menge beim Schütteln von Terpinen-bis-hydrochlorid (Bd. V, S. 49) mit 2%iger wäßr. Kalilauge bei 50—100° (WALLACH, *A.* **350**, 155). Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf rechtsdrehendes oder inaktives Terpinenol-(4) (Bd. VI, S. 55) (W., *B.* **40**, 578; W., BOEDECKER, *A.* **356**, 200, 202). Beim Schütteln von Thujen (Bd. V, S. 142) oder Sabinen (Bd. V, S. 143) mit verd. Schwefelsäure (W., *B.* **40**, 578, 594; W., BOEDECKER, *A.* **356**, 200). Aus Sabinenhydrat (Bd. VI, S. 69) beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure (W., *A.* **357**, 65). — Wasserfreie Blättchen (aus viel siedendem Wasser oder aus verd. Methylalkohol). F: 137—138° (W., *B.* **40**, 578; W., B., *A.* **356**, 203). Bei vorsichtigem Erhitzen in Blättchen sublimierend (W., *B.* **40**, 578; W., B., *A.* **356**, 203). Kp: 250° (geringe Zers.); merklich flüchtig mit Wasserdampf (W., *B.* **40**, 578; W., B., *A.* **356**, 203). Leichter löslich in Lösungsmitteln, besonders Essigester, als das gewöhnliche Terpinhydrat (W., *A.* **350**, 155; W., B., *A.* **356**, 203). — Liefert bei Einw. von Halogenwasserstoffen in Eisessiglösung glatt die charakteristischen Terpinen-bis-hydrohalogenide (Bd. V, S. 49, 52, 55) (W., *A.* **350**, 157; W., B., *A.* **356**, 203). Bei der Einw. von wäßr. Oxalsäurelösung auf Terpinen-Terpin entsteht neben sehr wenig Kohlenwasserstoff 1.4-Oxido-p-menthan (1.4-Cineol) (Syst. No. 2363) und Terpinenol-(1 oder 4) [vielleicht auch ein Gemisch beider] (W., *A.* **356**, 217; vgl. W., MEISTER, *A.* **362**, 270, 277).

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandiol-(2.3), p-Menthandiol-(2.3)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\text{———}CH_2\\CH(OH)\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Festes p-Menthandiol-(2.3)*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\text{———}CH_2\\CH(OH)\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Diosphenol $CH_3\cdot C<\substack{CH_2\text{—}CH_2\\C(OH)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?) (Syst. No. 667) mit Natrium und Alkohol, neben einem flüssigen Isomeren (s. u.) und einem p-Menthanol-(3) (S. 43) (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 63). — Prismatische Nädelchen (aus Petroläther) von kühlend scharfem Geschmack. F: 92°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin, schwer in Wasser; optisch inaktiv (K., B.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht p-Menthanol-(3 oder 2)-on-(2 oder 3) $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 739), bei Anwendung von Kaliumpermanganat α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1163). Reagiert mit PCl_5 und HCl (K., B.). Gibt mit Phenylisocyanat einen Carbanilsäureester (K., B.). Beim Erwärmen mit bei −20° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade entsteht ein Produkt, das nach der Analyse aus $C_{10}H_{18}Br_2$ und $C_{10}H_{17}Br$ besteht (K., B.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bei 100° ein Jodid $C_{10}H_{19}I$, bei 185° p-Menthan (K., B.). Mit P_2O_5 auf dem Wasserbade entstehen Propylen und m-Kresol (K., B.).

b) ***Flüssiges p-Menthandiol-(2.3)*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\text{———}CH_2\\CH(OH)\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* s. o. bei festem p-Methandiol-(2.3). — Geruchloses dickes Öl. Kp_{13}: 141,5—145°; $D_{21,6}^{21,6}$: 0,9950; n_D: 1,47877 (K., B., *J. pr.* [2] **63**, 67).

4. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandiol-(3.4), p-Menthandiol-(3.4)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH_2\cdot CH(OH)}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Menthenketol (Syst. No. 739) bei der Oxydation von schwach rechtsdrehendem Menthen (Bd. V, S. 88) mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° (WAGNER, TOLLOCZKO, *B.* **27**, 1640; T., Ж. **29**, 54). — $Kp_{13,5}$: 129,5—131,5° (W., T.; T.). D_0^0: 1,0159 (T.). Scheidet beim Stehen Krystalle aus, die bei 76,5—77° schmelzen, und ist daher wohl ein Gemenge eines festen und flüssigen Isomeren (W., T.; T.). Die alkoh. Lösung der festen Verbindung ist optisch inaktiv (T.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetate und ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Bd. V, S. 140) (W., T.; T.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Menthon $C_{10}H_{18}O$ (W., T.; T.).

Diacetat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Flüssig. Siedet unter 21 mm Druck zwischen 165 und 172° (W., T., *B.* **27**, 1641; T., Ж. **29**, 35).

5. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(1), p-Menthandiol-(1.8), Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C(OH)<\substack{CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***cis-Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C(OH)<\substack{CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ und ***cis-Terpinhydrat*** $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Zur Konfiguration vgl. GINSBERG, Ж. **29**, 267; *C.* **1897** II, 420. — Geschichte des Terpinhydrats s. GINSBERG, Ж. **29**, 260; *C.* **1897** II, 419.

Bildung. Man läßt ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure längere Zeit stehen (WIGGERS, *A.* **33**, 358; **57**, 247). Man läßt 4 Gew.-Tle. Terpentinöl mit je 1 Gew.-Tl. 90%igem Alkohol und 1 Gew.-Tl. Schwefelsäure (D: 1,64) oder Salzsäure (D: 1,25) 10 Tage stehen, versetzt mit 2 Gew.-Tln. Wasser und läßt in flachen Schalen stehen (FLAWITZKI, *B.* **12**, 1022, 1406). In ähnlicher Weise durch Einw. von Jodwasserstoffsäure oder Phosphorsäure auf Terpentinöl (FL., *B.* **12**, 1406). Durch Schütteln von Terpentinöl mit einer 50%igen wäßr. Lösung von Benzolsulfonsäure, neben etwas α-Terpineol und größeren Mengen von hochsiedenden Polymeren (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 1425; *Bl.* [4] **3**, 141). Aus β-Pinen bei mehrtägigem Schütteln mit 3%iger Schwefelsäure; in reichlicherer Menge bei längerem Stehenlassen von β-Pinen (2 g) mit alkoh. Salpetersäure [je 5 g Alkohol und Salpetersäure (D: 1,255)] (WALLACH, *A.* **368**, 8). Bei längerem Stehen von Dipenten mit HNO_3 in verd. Alkohol (BOUCHARDAT, *C. r.* **89**, 361; *J.* **1879**, 576). Bei längerer Einw. von Wasser auf d-Limonen-monohydrochlorid (WALLACH, KREMERS, *A.* **270**, 190). Aus Dipenten-bis-hydrochlorid (F: 50°) durch Schütteln mit 2%iger Kalilauge bei 50°, neben trans-Terpin, α-Terpineol und Dipenten (WALLACH, *A.* **350**, 154) oder durch Stehenlassen der Suspension, die man durch Fällen der alkoh. Lösung des Dipenten-bis-hydrochlorids mit Wasser erhält (FLAWITZKI, *B.* **12**, 2358). Aus Dipenten-bis-hydrochlorid (F: 22°) entsteht beim Schütteln mit 2%iger Kalilauge bei 50° cis-Terpin ohne Beimischung von trans-Terpin (W., *A.* **350**, 155). Durch Behandlung von Dipenten-bis-hydrobromid (F: 39°) mit Silberacetat und Eisessig bei 0° und Verseifung des entstandenen Acetats durch alkoh. Kalilauge (BAEYER, *B.* **26**, 2865). Durch längeres Schütteln von Terpinen-bis-hydrochlorid (F: 52°) mit 2%iger Kalilauge bei 100°, neben vielen anderen Produkten (W., *A.* **350**, 155; *B.* **40**, 577). Aus Terpinen-bis-hydrobromid (F: 58°) durch Behandlung mit Silberacetat und Eisessig und Verseifung des Acetats mit alkoh. Kalilauge, neben trans-Terpin und α-Terpineol (W., *A.* **350**, 151). Durch Schütteln von Linalool mit 5%iger Schwefelsäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **28**, 2137). Durch Schütteln von Geraniol (T., SCH.) oder Nerol (ZEITSCHEL, *B.* **39**, 1791) mit 5%iger Schwefelsäure. Durch 5-tägige Einw. von 5%iger Schwefelsäure auf α-Terpineol, das man durch etwas Benzol verflüssigt (TILDEN, *Soc.* **35**, 289; WALLACH, *A.* **230**, 266; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **28**, 1781). Aus γ-Terpineol durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure oder Kalilauge, neben trans-Terpin (WALLACH, *B.* **40**, 578). Aus Pinenhydrat $C_{10}H_{18}O$ durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure, wäßr. Oxalsäure oder Ameisensäure (W., *A.* **356**, 242). Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (KAY, PERKIN, *Soc.* **91**, 372).

Darstellung. Man läßt ein Gemisch aus 8 Tln. Terpentinöl, 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,25 bis 1,3) und 1 Tl. 80%igem Alkohol, anfangs unter häufigem Umschütteln, längere Zeit stehen (WIGGERS, *A.* **57**, 247). 4 Liter Terpentinöl, 3 Liter 85%iger Alkohol und 1 Liter Salpetersäure bleiben 4—6 Wochen stehen (DEVILLE, *A. ch.* [3] **27**, 80; *A.* **71**, 348). Man läßt $2^1/_2$ Vol. Terpentinöl mit 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) und 1 Vol. Methylalkohol zwei Tage stehen, gießt dann in Schalen und versetzt alle zwei Tage mit etwas Methylalkohol (TILDEN, *Soc.* **33**, 247; *J.* **1878**, 638). Man läßt 8 Tle. Terpentinöl mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,25—1,3) und 2 Tln. Alkohol etwa 5 Tage in flachen Schalen stehen, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um (HEMPEL, *A.* **180**, 73; vgl. WALLACH, *A.* **230**, 248). Bei der Darst. im großen läßt man 25%ige Schwefelsäure längere Zeit auf einen Brei aus Terpentinöl und Tannensägespänen einwirken; die Tannensägespäne dienen zur Herstellung eines innigen Kontakts

zwischen Terpentinöl und Säure (KNOLL, Synthetische und isolierte Riechstoffe [Halle 1908], S. 46).

Physikalische Eigenschaften. Terpinhydrat bildet triboluminescente (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60), rhombisch-bipyramidale (ARZRUNI, *Ann. d. Physik* **152**, 282; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 658) Krystalle. Schmilzt bei 116—117° (WALLACH, *A.* **230**, 248), 120—121° (PERKIN, *Soc.* **85**, 668 Anm.) unter Wasserverlust und Übergang in das wasserfreie cis-Terpin (s. u.) (W.). Terpinhydrat löst sich in 250 Tln. Wasser von 15°, in 32 Tln. siedendem Wasser, in 10 Tln. Alkohol von 15°, in 2 Tln. siedendem Alkohol, in 100 Tln. Äther von 15°, in 200 Tln. Chloroform von 15° und in 1 Tl. siedendem Eisessig (Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 512); 100 Tle. 85%-iger Alkohol lösen bei 10° 14,49 Tle. Terpinhydrat (DEVILLE); Terpinhydrat ist fast unlöslich in Petroläther (W., *A.* **230**, 249). Brechungsvermögen einer alkoh. Lösung von Terpinhydrat: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 344. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1449,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 402). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 312.

cis-Terpin entsteht aus Terpinhydrat durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (DEVILLE, *A. ch.* [3] **27**, 80; *A.* **71**, 348; WALLACH, *A.* **230**, 248) oder durch Aufbewahren über Schwefelsäure (LIST, *A.* **67**, 364) oder im Vakuum (D.). — F: 104—105° (W.), 105,5° (BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 543 Anm. 1). Kp: 258° (korr.) (W.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: B. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1454,4 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 402). Zieht an feuchter Luft begierig Wasser an (LIST) und geht wieder in Terpinhydrat über (D.).

Chemisches Verhalten[1]). Die Oxydation des Terpinhydrats mit verd. Salpetersäure liefert Terebinsäure (Syst. No. 2619), p-Toluylsäure und Terephthalsäure; mit Chromsäuregemisch entstehen Terpenylsäure (Syst. No. 2619) und Essigsäure (HEMPEL, *A.* **180**, 74). Erwärmt man Terpin in Eisessiglösung mit Chromsäureanhydrid auf 50°, so entsteht eine orangerote, in Wasser, Alkohol und Äther fast unlösliche Verbindung, die beim Erhitzen auf 150° unter Bildung von Terpenen und Chromoxyd verpufft und durch Natronlauge in Terpin und Chromsäure zerlegt wird; bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man an Stelle des Terpins die aus demselben durch Säurebehandlung entstehenden Produkte (s. u.); erwärmt man jedoch die Eisessiglösung der Verbindung, so entsteht neben zurückgebildetem Terpinhydrat ein Oxydationsprodukt des α-Terpineols, das Homoterpenylsäuremethylketon (Syst. No. 2475) (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **28**, 1782). Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf wäßr. Terpinhydratlösungen kaum ein; beim Erwärmen findet Abbau bis zu Essigsäure, Oxalsäure usw. statt (T., SCHM.). Bei der Oxydation mit Jodsäure scheint Terpenylsäure zu entstehen (DENARO, SCARLATA, *G.* **33** I, 400). Beim Überleiten von Terpin über Natronkalk bei 400° soll eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (?) entstehen (PERSONNE, *A.* **100**, 253; vgl. dagegen HEMPEL, *A.* **180**, 86). Schmelzendes Kali wirkt auf Terpin nicht ein (OPPENHEIM, *B.* **5**, 95). Beim Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser) entstehen gewöhnliches Terpinen (Gemisch von α-Terpinen und γ-Terpinen) (vgl. Bd. V, S. 126), Terpinolen und Terpineol; bei Anwendung verdünnterer Säure (1 Vol. Säure, 7 Vol. Wasser) überwiegt Terpinen (WALLACH, *A.* **230**, 253; vgl. auch TILDEN, *Soc.* **33**, 250; WALITZKY, *C. r.* **94**, 90). Das beim Kochen von Terpinhydrat mit 0,1%iger Schwefelsäure resultierende Produkt besteht zu ca. 80% aus Terpineol (BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] **11**, 563). Erhitzt man Terpinhydrat mit Kaliumdisulfat auf 190—200°, so entsteht Terpineol und bei längerer Einw. Dipenten (WALL., *A.* **230**, 257). Beim Kochen von Terpinhydrat mit 20%iger Phosphorsäure wird neben etwas Terpinolen und Dipenten hauptsächlich Terpineol erhalten (WALL., *A.* **230**, 255). Einw. von wasserfreier Phosphorsäure: WALITZKY. Bei der Einw. von P_2O_5 entstehen Colophen $C_{20}H_{32}$ (?) (Bd. V, S. 509) und andere Kohlenwasserstoffe („Tereben") (DEVILLE, *A. ch.* [3] **27**, 85; *A.* **71**, 350). Durch siedenden Eisessig wird Terpinhydrat ziemlich langsam unter Bildung von Terpineol angegriffen; beim Erhitzen mit Eisessig auf 190° bis 200° entsteht auch Terpinen (WALL., *A.* **230**, 256; vgl. WALITZKY). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Terpin erhält man bei 100° ein Gemisch von Acetaten und Kohlenwasserstoffen, bei 200° fast ausschließlich Dipenten (GINSBERG, Ж. **29**, 254; *C.* **1897** II, 417; vgl. OPPENHEIM, *A.* **129**, 157). Das bei der Einw. von wasserentziehenden Mitteln auf Terpinhydrat entstehende flüssige Terpineol („Handels-Terpineol", Bd. VI, S. 62) ist ein Gemisch von α-Terpineol (WALL., *A.* **230**, 68; WALL., KERKHOFF, *A.* **275**, 104; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **28**, 1783), β-Terpineol (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, S. 78; *C.* **1901** I, 1008; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2148) und Terpinenol-(1) (WALL., MEISTER, *A.* **362**, 269). Bei der Behandlung des Terpinhydrats mit Phosphorsäure oder Oxalsäure wurde auch γ-Terpineol erhalten (BAEYER, *B.* **27**, 815; vgl. ST., H., *B.* **35**, 2157). Historisches über die Dehydratation des Terpinhydrats zu Terpineol s. bei „Handels-Terpineol" (Bd. VI,

---

[1]) In der Original-Literatur wird häufig nicht angegeben, ob Terpin oder Terpinhydrat verwandt wurde; die folgenden Angaben sind auf Terpinhydrat bezogen worden, sofern der Zusammenhang nicht das Vorliegen von Terpin ergab.

S. 62). Bei der Einw. von Säuren auf Terpinhydrat entsteht regelmäßig auch eine geringe Menge Cineol (WALL., *A.* **239**, 18; vgl. BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] **16**, 251; WALL., *A.* **252**, 133 Anm. 2). Überführung in Terpineol durch Destillieren mit Zinkchloridlösung: DENARO, SCARLATA, *G.* **33** I, 399. 10 g Terpinhydrat lösen sich langsam in 20 ccm farbloser konz. Salpetersäure zu einer rosenroten Flüssigkeit, aus welcher sich bei gelindem Erwärmen ein öliger Salpetersäureester des Terpins abscheidet (WALL., *A.* **239**, 19). Terpinhydrat liefert beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren lediglich Dipenten-bis-hydrohalogenide (WALL., *A.* **350**, 160). Behandelt man Terpin oder Terpinhydrat mit trocknem Chlorwasserstoff, mit konz. wäßr. Salzsäure (LIST, *A.* **67**, 369; DEVILLE, *A. ch.* [3] **27**, 86; *A.* **71**, 351; WALL., *A.* **230**, 248) oder mit PCl_3 (OPPENHEIM, *Bl.* **1862**, 85; *A.* **129**, 151), so entsteht Dipenten-bis-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 50°. Konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) verwandelt Terpinhydrat bei anhaltendem Schütteln in Dipenten-bis-hydrobromid (F: 64°) (WALL., *A.* **239**, 18). Bei der Einw. von kalter Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf Terpin oder Terpinhydrat entsteht neben dem Dipenten-bis-hydrobromid vom Schmelzpunkt 64° auch etwas Bishydrobromid vom Schmelzpunkt 38—40° (BAEYER, *B.* **26**, 2862). Etwa gleiche Mengen beider Verbindungen erhält man aus Terpinhydrat und Phosphortribromid bei 0° (BAEYER, *B.* **26**, 2862, 2864; vgl. OPPENHEIM, *Bl.* **1862**, 86; *A.* **129**, 152). Beim Schütteln von Terpinhydrat mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht glatt Dipenten-bis-hydrojodid (F: 77°) (WALL., *A.* **230**, 249). Beim Erwärmen von Terpin bezw. Terpinhydrat mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° wurden x-Jod-p-menthan (Bd. V, S. 54), ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **107**, 916; *Bl.* [3] **1**, 8; *J.* **1888**, 905) und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?) (BERKENHEIM, *B.* **25**, 696) erhalten. Beim Erhitzen von Terpinhydrat mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210° entsteht p-Menthan (SCHTSCHUKAREW, Ж. **22**, 297; *B.* **23** Ref., 433; KONOWALOW, Ж. **38**, 449; *C.* **1906** II, 344). Behandelt man Terpinhydrat in Schwefelkohlenstoff mit Phosphortrijodid, so bildet sich neben dem bei 77° schmelzenden Dipenten-bis-hydrojodid in sehr geringer Menge ein unterhalb 50° schmelzendes Dipenten-bis-hydrojodid (WALL., *A.* **281**, 145; vgl. OPP.). Brom wird von einer alkoh. Terpinlösung nicht entfärbt (WALL., *A.* **230**, 248). Beim Erwärmen von Terpinhydrat mit Brom ohne Verdünnungsmittel erfolgt Substitution (OPP., *B.* **5**, 95, 627; BARBIER, *Bl.* [2] **17**, 17).

Farbenreaktionen. Ein Gemisch von Terpinhydrat und feuchtem Kaliumrhodanid oder Natriumdisulfit wird durch konz. Schwefelsäure blutrot bis braun gefärbt (REICHARD, *P. C. H.* **46**, 972). Mit konz. Schwefelsäure allein gibt Terpin eine citronengelbe bis lachsrote Färbung (ISNARD, *C.* **1908** II, 1385). Weitere Reaktionen: ISNARD.

Prüfung von Terpinhydrat: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 512.

Diformiat des cis-Terpins $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{18}(O\cdot CHO)_2$. *B.* Aus cis-Terpin bezw. Terpinhydrat und überschüssigem Ameisensäureessigsäureanhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 425; D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Etwas zähe Flüssigkeit von orange-ähnlichem Geruch. Kp_{40}: 176—177°. D^{27}: 1,067.

Diacetat des cis-Terpins $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Magnesiumverbindung, die aus Äthylmagnesiumchlorid und cis-Terpin in Äther entsteht, bei 0°; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis (HOUBEN, *B.* **39**, 1750; D. R. P. 162863; *C.* **1905** II, 1060). — Flüssigkeit von schwachem, nicht angenehmem Geruch. Kp_{10}: 140—141°; Kp_{13}: 146—148°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure, Terpinylacetat und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

b) ***trans-Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C(OH) < ^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2} > CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Zur Konfiguration vgl. GINSBERG, Ж. **29**, 267; *C.* **1897** II, 420. — *B.* Neben cis-Terpin (WALLACH, *A.* **350**, 155) aus Dipenten-bis-hydrobromid (F: 64°) durch Behandlung mit Silberacetat und Eisessig bei 0° und Verseifung des entstandenen Acetates durch alkoh. Kalilauge (BAEYER, *B.* **26**, 2865). Entsteht neben cis-Terpin, Dipenten und α-Terpineol, wenn 20 g Dipenten-bis-hydrochlorid (F: 50°) mit 25 g KOH in 2%iger wäßr. Lösung bei 50° geschüttelt werden (W., *A.* **350**, 154). Neben cis-Terpin und anderen Produkten in geringer Menge durch Einw. von 2%iger Kalilauge auf Terpinen-bis-hydrochlorid (F: 52°) bei 100° (W.). Neben cis-Terpin beim Schütteln von γ-Terpineol mit verd. Schwefelsäure oder Kalilauge (W., *B.* **40**, 578). — Prismen oder Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (v. SUSTSCHINSKY, *Z. Kr.* **35**, 281; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 658). F: 156—158° (B.). Kp: 263—265° (B.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Essigester (B.); in Wasser viel löslicher als cis-Terpin (W., *A.* **350**, 154; Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 310). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 543. — trans-Terpin gibt beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren lediglich Dipenten-bis-hydrohalogenide (WALLACH, *A.* **350**, 160). Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ausschließlich bei 64° schmelzendes Dipenten-bis-hydrobromid (BAEYER). Beim Erwärmen von trans-Terpin mit verd. Schwefelsäure entsteht Terpineol (BAEYER).

6. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(2), p-Menthandiol-(2.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***Hochschmelzendes p-Menthandiol-(2.8), α-p-Menthandiol-(2.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man verwandelt gewöhnliches rechtsdrehendes Dihydrocarveol (S. 63) mit Eisessig-Bromwasserstoff in das Hydrobromid, behandelt dieses mit Silberacetat und verseift den entstandenen Ester mit alkoh. Kalilauge (BAEYER, HENRICH, *B.* **26**, 1590). Durch Reduktion von p-Menthanol-(8)-on-(2) (Ausgangsmaterial: linksdrehendes Dihydrocarvon) (Syst. No. 739) mit Natrium und Alkohol (B., H., *B.* **26**, 1590; RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1126). Durch Reduktion von d-Carvonhydrat (Syst. No. 740) mit Natrium und Alkohol (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1721; KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 682). Durch 48-stdg. Schütteln von rechtsdrehendem Dihydrocarveol mit 35%iger Schwefelsäure (R., SCH.) oder besser mit 5%iger Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 102). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 110,5—112° (B., H.), 112° (K., SA.), 112° bis 113° (B., *B.* **29**, 16; R., SCH., *B.* **38**, 1722). Kp_{25}: 167° (B., H.). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (B., H.). $[\alpha]_D^{20}$: +20,55° (in Alkohol; p = 10,001) (R., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure p-Menthanol-(8)-on-(2) (B., H.). — Schmeckt bitter (B., H.).

b) ***Niedrigschmelzendes p-Menthandiol-(2.8), β-p-Menthandiol-(2.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch 90-stdg. Schütteln von rechtsdrehendem Dihydrocarveol mit 40%iger Schwefelsäure, neben der hochschmelzenden Verbindung (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1721). — Weiße Nadeln oder porzellanartige Masse (aus Benzol). F: 103—104°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,61° (in Alkohol; p = 10,063). Leicht löslich in Wasser. Schmeckt kaum und nicht anhaltend bitter.

c) ***Derivate von p-Menthandiol-(2.8), deren konfigurative Beziehungen zu den unter a) und b) beschriebenen Verbindungen unbekannt sind.***

1.6-Dichlor-1-methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(2), 1.6-Dichlor-p-menthandiol-(2.8), Pinolhydratdichlorid $C_{10}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3\cdot ClC<\begin{smallmatrix}CHCl-CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Von WAGNER, SŁAWIŃSKI (*B.* **32**, 2076) als cis-Form bezeichnet. — *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 50 ccm linksdrehendem französischem Terpentinöl und 2 Liter 10%iger Essigsäure bei 0° allmählich mit so viel 2%iger Natriumhypochloritlösung, daß auf 1 Mol. Pinen etwas mehr als 2 Mol. Säure zur Anwendung kommen, neutralisiert vorsichtig unter Abkühlung mit Soda, sättigt mit Natriumsulfat und äthert aus; nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Stehen Krystalle abscheidet (W., S., *B.* **32**, 2074). — Undeutliche Kryställchen (aus siedendem Äther). F: ca. 136—137°. Präparate verschiedener Herstellung erwiesen sich in alkoh. Lösung teils als inaktiv, teils als schwach rechtsdrehend. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Alkohol Pinolhydrat (S. 752) und Spuren Limonen. Heiße Alkalilauge liefert neben viel Harz Pinoloxyd.

1.6-Dibrom-1-methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(2), 1.6-Dibrom-p-menthandiol-(2.8), Pinolhydratdibromid $C_{10}H_{18}O_2Br_2 = CH_3\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CHBr\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von 10 g Pinolhydrat in 200 g Chloroform (WALLACH, *A.* **291**, 353). — Krystalle. F: 131—132°. Schwer löslich in Chloroform. — Beim Erwärmen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung entsteht Pinoloxyd $C_{10}H_{16}O_2$.

7. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(3), p-Menthandiol-(3.8), Menthoglykol*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_5)_2\cdot OH$. Konstitution nach WALLACH (Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 369) nicht ganz sicher. — *B.* Beim Schütteln von rechtsdrehendem Citronellal mit 5%iger Schwefelsäure (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309). Beim Schütteln von Isopulegol (S. 65) mit kalter verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 102). — Weiße Blättchen. F: 75° (W., *A.* **360**, 102), 81—81,5° (B., L.). Kp_{10}: 144—145° (B., L.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° Menthoglykolacetat (S. 749), mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 150° Isopulegolacetat (B., L.).

Acetochlorhydrin des Menthoglykols $C_{12}H_{21}O_2Cl = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2\cdot CHCl\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung des Menthoglykols in Eisessig (B., L., *C. r.* **124**, 1310). — Kp_{10}: 124—125°. Anscheinend ein Gemisch von zwei Isomeren.

Monoacetat des Menthoglykols $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}O\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen von Menthoglykol (S. 748) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309). — Flüssig. Kp_{10}: 137—138°.

8. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexan, p-Menthandiol-(8.9)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von p-Menthen-(8(9)) (Bd. V, S. 90) mit $KMnO_4$ (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2584). — Kp_{28}: 165°. — Gibt durch Oxydation mit Chromsäure p-Methyl-hexahydroacetophenon.

9. ***1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(5)*** $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \text{———} CH(OH)}{CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Neben nicht isolierten Stereoisomeren und anderen Verbindungen bei der Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters $(CH_3)_2C<\frac{CH_2 \text{———} CO}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)}>CH$ bezw. des aus diesem entstehenden Oxycyclogeraniolancarbonsäureesters $(CH_3)_2C<\frac{CH_2 \text{———} CH(OH)}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)}>CH_2$ mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 151. 155). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 92—93°. Kp_8: 152°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr wenig in kaltem Benzol.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(5) und entwässerter Oxalsäure bei 130° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 156). — Farbloses, krystallinisches Pulver (aus siedendem Eisessig). F: 248°. Schwer löslich in siedendem Eisessig, so gut wie unlöslich in siedendem Alkohol. — Wird durch siedende alkoh. Kalilauge glatt wieder verseift.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O\text{—}\qquad\quad CO \\ (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \text{——} CH}{CH\cdot CH(CH_3)}>CH_2 \quad | \quad (?) \\ \qquad\qquad\quad CH_2\text{——}O\text{——}CO \end{array}$$

Diacetat des 1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanols-(5) $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Gemenge stereoisomerer 1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanole-(5), das man bei Reduktion von Isophoroncarbonsäureester mit Natrium und Alkohol neben anderen Produkten erhält, durch mehrstündiges Kochen mit Acetanhydrid (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 156). — Farb- und geruchloses dickes Öl. Kp_{10}: 148—153°.

10. ***1.1.5-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(3), Dihydroisophorylglykol*** $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C<\frac{CH_2 \text{———} CH(CH_3)}{CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(OH)}>CH_2$.

a) „cis-Form". *B.* Neben der „trans"-Form aus Oxymethylendihydroisophoron (Syst. No. 667) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). — Farblose Krystallmasse. Kp_{17}: 170°.

b) „trans-Form". *B.* s. o. — Farblose Blätter. F: 103° (Höchster Farbw.).

11. ***1-Methyl-3-[3¹.3¹-dimetho-äthylol-(3²)]-cyclopentanol-(1), α-Fencholensäureglykol*** $C_{10}H_{20}O_2 = \frac{H_2C \text{———} CH_2}{CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Lactons der Oxydihydro-α-fencholensäure mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2854). — F: 59—60°. Kp_{11}: 158—161°. — Geht durch kochende verd. Schwefelsäure in das Oxyd $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 2363) über.

12. ***1-Methyl-1-methylol-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan, β-Fencholensäureglykol*** $C_{10}H_{20}O_2 = \frac{H_2C \text{———} CH_2}{HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der Oxydihydro-β-fencholensäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2855). — Kp_{8-9}: 142—143°. Krystallisiert schwer. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Oxyd.

13. ***1-Methyl-2-methylol-3-[methoäthylol-(3¹ oder 3²)]-cyclopentan, α-Pulegensäureglykol*** $C_{10}H_{20}O_2 = \frac{H_2C \text{———} CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_2\cdot OH)}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ oder $\frac{H_2C \text{———} CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_2\cdot OH)}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der Oxydihydro-

α-pulegensäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2853). — Kp_{16}: 137—140°. D^{20}: 0,9945. n_D^{20}: 1,4715. — Läßt sich mit alkoh. Salzsäure bezw. konz. Schwefelsäure in ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$ überführen.

14. ***1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3²)]-cyclopentanol-(2), β-Campholandiol*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C & CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(OH)(CH_3) & \end{matrix}$>$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Lactons der Oxydihydro-β-campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$, von Campholenlacton $\begin{matrix} H_2C — CH_2 \\ (CH_3)_2C - C(CH_3) \end{matrix}$>$C:CH\cdot CO$ — O (Syst. No. 2461) oder von Campholenoxydsäureäthylester $\begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot - CH_2 \\ | \;\; O \;\; >CH_2 \\ CH_3\cdot C — C - CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2573) (BÉHAL, *C. r.* **138**, 281; *Bl.* [3] **31**, 182). — Krystalle. F: 145°. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Alkohol und Benzol. — Geht beim Kochen mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure in das entsprechende Oxyd über.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O_2$.

1. ***1.2.3.4-Tetramethyl-cycloheptandiol-(2.3)*** $C_{11}H_{22}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3) \\ H_2C — CH_2 — CH_2 \end{matrix}$>$CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 3.7-Dimethyl-nonandiol-(2.8) beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-nonandion-(2.8) mit Natrium und feuchtem Äther (KIPPING, *Soc.* **63**, 117). — Erstarrt bei —26° glasig. Kp_{60}: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Riecht charakteristisch.

2. ***1-Äthyl-4-methoäthyl-cyclohexandiol-(1.4), „Homoterpinenterpin"*** $C_{11}H_{22}O_2$ = $C_2H_5\cdot C(OH)<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylsabinaketol (S. 93) beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **357**, 67). — F: 141—142°. Bei langsamem Erhitzen in schneeweißen Blättchen sublimierend. — Wird durch Eisessig-Bromwasserstoff glatt in das bei 88—89° schmelzende 1.4-Dibrom-1-äthyl-4-methoäthyl-cyclohexan übergeführt.

3. ***Hydrat des 1-Äthyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanols-(1), Homoterpinhydrat*** $C_{11}H_{22}O_2 + H_2O = C_2H_5\cdot C(OH)<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH + H_2O$. *B.* Aus Äthylnopinol (S. 93) bei länger andauerndem Schütteln mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure (WALLACH, *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 60), durch Hydratisierung zunächst entstehenden 1-Äthyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexens-(1) (S. 93) (W., *A.* **360**, 91). — Krystalle (aus viel heißem Wasser). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 75—76°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (W., *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 60). — Liefert bei Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff 1.4¹-Dichlor-1-äthyl-4-methoäthyl-cyclohexan (W., *A.* **357**, 60).

4. ***1.2-Dimethyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(2)*** $C_{11}H_{22}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ C(CH_3)(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(2) (S. 92) (aus linksdrehendem Dihydrocarvon) durch Kochen mit Alkohol und verd. Schwefelsäure (RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1402). — Nädelchen (aus Benzol). F: 135—136°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

5. ***1-Methyl-2-methylol-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3)*** („Menthylglykol") $C_{11}H_{22}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(OH) \end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Niedrigschmelzende Form, „cis-Form". *B.* Aus Oxymethylenmenthon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol; das nach der Behandlung mit Wasserdampf krystallinisch erstarrende Produkt zerlegt man durch Äther, der die „trans"-Form zurückläßt (Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). — Prismen (aus heißem Ligroin). F: 76—78°; Kp_{18}: 164—167° (H. F., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). — Beim Erhitzen mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure entsteht „Dehydromenthylcarbinol" $C_{11}H_{20}O$ (S. 92) (H. F., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385).

b) Hochschmelzende Form, „trans-Form". *B.* s. o. — Blättchen (aus heißem Benzol). F: 103—104° (H. F., D. R. P. 123909; *C.* 1901 II, 796). — Wird durch 20%ige Schwefelsäure nicht verändert (H. F., D. R. P. 127855; *C.* 1902 I, 385).

6. ***1.1.2-Trimethyl-5-[methoäthylol-(5¹)]-cyclopentanol-(2)*** $C_{11}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot HC$———CH_2 >CH_2 ; $(CH_3)_2C—C(OH)(CH_3)$
a) Feste Form, „trans-Form". *B.* In geringer Menge neben einem flüssigen Isomeren (s. u.) und anderen Produkten durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 800). — Krystalle (aus Petroläther). F: 79—80°. Kp_{60}: 170—180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Kaliumdisulfat 1.1.2-Trimethyl-5-methoäthenyl-cyclopenten-(2).
b) Flüssige Form, „cis-Form". *B.* s. o. bei der festen Form. — Öl. Riecht pfefferminzartig; Kp_{60}: 177° (P., TH., *Soc.* **89**, 801). — Verhält sich gegen Kaliumdisulfat wie die feste Form (P., TH.).

8. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O_2$.

1. ***1.4-Bis-methoäthyl-cyclohexandiol-(1.4)*** $C_{12}H_{24}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(OH)<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt Isopropylsabinaketol (S. 94) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **362**, 284). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 139.

2. ***1.1.2-Trimethyl-3-[3²-metho-propylol-(3²)]-cyclopentanol-(2)*** $C_{12}H_{24}O_2$ = $\frac{H_2C——CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)(OH)}>CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.
a) Feste Form. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf inaktives Dihydro-β-campholensäurelacton (Syst. No. 2460) (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 465). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.
b) Flüssige Form. *B.* Neben Dihydro-β-campholensäurelacton durch Einw. von $CH_3\cdot MgI$ auf den 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (BLANC, *C. r.* **146**, 79). — Ölig. Kp_{15}: 130°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. 2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), Santenglykol $C_9H_{16}O_2$ =

$HO\cdot C(CH_3)\cdot CH—CH_2$ | CH_2 | . $HO\cdot C(CH_3)\cdot CH—CH_2$ *B.* Durch Oxydation von Santen C_9H_{14} (Bd. V, S. 122) in feuchtem Aceton mit $KMnO_4$ (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 868). — Krystalle (aus Äther). F: 193°. Kp_{10}: 135°. Sehr beständig gegen wasserabspaltende Mittel.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-diol-(4.6), p-Menthen-(1)-diol-(4.6)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C<\frac{CH(OH)\cdot CH_2}{CH——CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Sabinol (S. 98) bei mehrtägigem Schütteln mit kalter 5%iger Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 99). — Schwer bewegliche Flüssigkeit. Kp_{30}: 175°. — Liefert bei der Oxydation mit kalter verd. $KMnO_4$-Lösung p-Menthantetrol-(1.2.4.6) (Syst. No. 590).

2. ***1-Methylol-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-ol-(4), p-Menthen-(1)-diol-(4.7)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Sabinenglykol (S. 754) beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **360**, 95). — F: 105°.

3. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexen-(1)-ole-(6), p-Menthen-(1)-diole-(6.8)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C<\frac{CH(OH)\cdot CH_2}{CH——CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Von den theoretisch möglichen 4 aktiven und 2 inaktiven Formen sind nur 2 Enantiostereomere (Sobrerole) und die zugehörige Racemform (Pinolhydrat) bekannt.

a) ***Aktive p-Menthen-(1)-diole-(6.8), Sobrerole***[1] $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C\lessgtr\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH\text{———}CH_2\end{matrix}\gtrdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Zur Geschichte des Sobrerols vgl. GINSBERG, Ж. **29**, 260; *C*. **1897** II, 419. — *B.* Durch Einw. von Sauerstoff auf ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser im Sonnenlicht (ARMSTRONG, POPE, *Soc.* **59**, 315; vgl. SOBRERO, *C. r.* **33**, 66; *A.* **80**, 107; WALLACH, *A.* **291**, 364 Anm. 32; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2159): findet sich daher immer in altem Terpentinöl (GINSBERG, Ж. **29**, 267; *C.* **1897** II, 419). Bei der Oxydation von aktivem Pinen mit Permanganat bei höchstens 15°, neben aktiver Pinonsäure (GILD., K.). Aus Pinenoxyd $C_{10}H_{16}O$ (Bd. V, S. 152) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814). — Dicke Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (A., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 686). F: 148—149° (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 264 Anm. 1), 150° (A., P.). D: 1,128 (WAL., *A.* **286**, 141). Das aus links- resp. rechtsdrehendem Terpentinöl dargestellte Sobrerol ist links- resp. rechtsdrehend (vgl. ARMSTRONG, *Soc.* **59**, 311, 315). $[\alpha]_D$: ± 150° (in Alkohol; c = 5) (A., P.), 141,16° (WAL., Terpene und Campher, S. 264 Anm. 1). — Bei der Oxydation von linksdrehendem Sobrerol mit 1%iger Permanganatlösung bei 0° wurde bei 155,5—156° schmelzender Sobrerythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ (Syst. No. 590) erhalten (WAGNER, Ж. **26**, 334; *B.* **27**, 1648; vgl. WAG., SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2070 Anm. 2). Beim Behandeln der aktiven Sobrerole mit Säuren entsteht inakt. Pinol $C_{10}H_{16}O$ (Syst. No. 2364) (ARMSTRONG, *Soc.* **59**, 314). Sobrerol gibt mit konz. Schwefelsäure eine himbeerrote Färbung (GINSBERG, Ж. **29**, 264 Anm. 2; *C.* **1897** II, 419).

b) ***Inaktives p-Menthen-(1)-diol-(6.8), Pinolhydrat*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C\lessgtr\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH\text{———}CH_2\end{matrix}\gtrdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Analog wie Sobrerol (s. o.) aus dl-Pinen, daher auch aus schwach aktiven Terpentinölen (ARMSTRONG, *Soc.* **59**, 315; WALLACH, *A.* **259**, 316; GINSBERG, *B.* **29**, 1195; vgl. GILDEMEISTER, KÖHLER, Wallach-Festschrift [Göttingen 1909], S. 432). Entsteht in wechselnder Menge neben Pinol beim Erwärmen von inakt. α-Terpineoldibromid (S. 43) mit Bleihydroxyd oder Silberoxyd und Wasser, mit alkoh. Kali oder mit Natriumalkoholat (WALLACH, *A.* **277**, 115; **281**, 148). Bei der Einw. von Zinkstaub auf 1.6-Dichlor-p-menthandiol-(2.8) (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2076). Durch Einw. von Acetylchlorid auf p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 121—122° (aus inakt. α-Terpineol) bei 50° und Verseifung des entstandenen Diacetats (GINSBERG, Ж. **28**, 130; *B.* **29**, 1201). Durch Reduktion von inakt. Carvonhydrat (Syst. No. 740) mit überschüssigem Natrium in feuchtem Äther (HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 293). Durch Vermischen von d- und l-Sobrerol (ARMSTRONG, POPE, *Soc.* **59**, 318). — *Darst.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. reines Pinol (Syst. No. 2364) mit einer konz. Eisessiglösung von 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff, gießt nach 24 Stdn. in Wasser, hebt das flüssige Bromid ab und schüttelt es unter Eiskühlung mit überschüssiger Natronlauge, wobei sich das Pinolhydrat zum größten Teil krystallinisch abscheidet; ein kleiner Teil kann dem Waschwasser mit Äther entzogen werden; man krystallisiert aus heißem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak um (WALLACH, *A.* **259**, 313; **291**, 351). Man schüttelt 50 g d-, l- oder inakt. Pinen 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit 350 g Mercuriacetat in 1500 ccm Wasser (HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 291; H., EASTBURN, *Soc.* **95**, 1465). — Rhombische (ARMSTRONG, POPE, *Soc.* **59**, 319; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 686) Tafeln oder Nadeln. F: 130,5—131° (A., P.), 131° (WALL., *A.* **259**, 314). D: 1,131 (WALL., *A.* **286**, 141). Kp: 270—271° (GINSBERG, *B.* **29**, 1195). Löst sich bei 15° in ca. 30 Tln. Wasser, leichter in Alkohol und Äther (WALL., *A.* **259**, 314). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig (WALL., *A.* **291**, 355) oder mit Mercuriacetat in verd. Essigsäure (HEN., AG., *Soc.* **95**, 293) Carvonhydrat. Durch Einw. von eiskalter 1%iger Permanganatlösung entsteht Sobrerythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ vom Schmelzpunkt 155,5—156° (Syst. No. 590) (WAGNER, Ж. **28**, 334; *B.* **27**, 1648; GINSBERG, *B.* **29**, 1196), der bei weiterer Oxydation neben Essigsäure und wenig Terebinsäure Terpenylsäure liefert (G.; vgl. WALL., *A.* **259**, 318). Addiert Brom unter Bildung von Pinolhydratdibromid (S. 748) (WALL., *A.* **291**, 353). Verdünnte Säuren scheiden aus Pinolhydrat beim Erwärmen Pinol (Syst. No. 2364) ab (WALL., *A.* **277**, 114). Pinolhydrat gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105—115° ein Diacetat (s. u.), während Dehydratationsprodukte nicht nachzuweisen sind (G., *B.* **29**, 1197; Ж. **29**, 249; *C.* **1897** II, 417). — Pinolhydrat gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2078).

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pinolhydrat und Essigsäureanhydrid bei 105—115° (GINSBERG, *B.* **29**, 1197; Ж. **29**, 249; *C.* **1897** II, 417). — Flüssig. Kp_{14}: 159—161,5°. D_0^{18}: 1,0385. Schmeckt schwach brennend und sehr bitter.

---

[1]) Zur Nomenklatur vgl. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 264 Anm. 1.

4. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexen-(1), p-Menthen-(1)-diol-(8.9)*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C{<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydratation des aus d-Limonen gewonnenen Limonenoxyds $CH_3\cdot C{<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)\cdot CH_2$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2364) (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814). — F: 66,5—67,5°.

5. ***1-Methylol-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-ol-(1), p-Menthen-(2)-diol-(1.7), β-Phellandrenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH){<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH=CH}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 485. — *B.* Aus β-Phellandren bei vorsichtiger Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (W., *A.* **340**, 12). — Fast farblose, schwer bewegliche, nicht erstarrende Masse. Kp_{10}: 150° (W., *A.* **340**, 13). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung entsteht 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (W., *A.* **343**, 36). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erhält man Tetrahydrocuminaldehyd (Syst. No. 617) (W., *A.* **340**, 13) und wahrscheinlich auch Dihydrocuminalkohol (W., *A.* **343**, 36).

6. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthen-(8(9))-diol-(1.2)*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C(OH){<}{}^{CH_2-\ \ CH_2}_{CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Neben p-Cymol durch Erhitzen des bei 121—122° schmelzenden p-Menthantriols-(1.2.8) (aus inakt. α-Terpineol) mit Essigsäureanhydrid auf 150° und Verseifung des entstandenen Diacetats mit Barytwasser (GINSBERG, Ж. **28**, 126; *B.* **29**, 1198). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63—64°. Kp_{754}: 259—260°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Limonetrit $C_{10}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 168,5—169,5° (Syst. No. 590). — Schmeckt bitter und erfrischend.

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kp_{15}: 154—155° (GINSBERG, Ж. **28**, 125; *B.* **29**, 1198).

7. ***1.1'-Dioxy-dicyclopentyl-(1.1'), α.α; α'.α'-Bis-tetramethylen-äthylenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2 = {}^{H_2C-CH_2}_{H_2C-CH_2}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von Cyclopentanon, neben Cyclopentanol und einer Verbindung $[C_{10}H_{16}O]_x$ (MEISER, *B.* **32**, 2053). — Pyramiden (aus Benzol + Petroläther). F: 106,5—108°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 1.1-Tetramethylen-cyclohexanon-(2).

8. ***Bicyclo-[0.4.4]-decandiol-(3.4), 2.3-Dioxy-naphthalin-dekahydrid, „β-Naphthandiol“*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$.

a) ***Bei 160° schmelzendes β-Naphthandiol, cis-β-Naphthandiol*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH_2-CH-CH_2-HC\cdot OH \\ H_2C-CH_2-CH-CH_2-HC\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthalin-dekahydrid vom Schmelzpunkt 85° (Bd. V, S. 92) durch mehrtägiges Erhitzen mit 2%iger wäßr. Kalilauge am Rückflußkühler (LEROUX, *C. r.* **148**, 1614; *A. ch.* [8] **21**, 496, 521). Durch Einw. von siedender wäßr. Kalilauge auf 3-Jod-2-oxy-naphthalin-dekahydrid vom Schmelzpunkt 70° (S. 68) (L., *C. r.* **148**, 1614; *A. ch.* [8] **21**, 499). Durch Hydrolyse von 2.3-Oxido-naphthalin-dekahydrid (Syst. No. 2364), am besten in Gegenwart von Säuren oder Alkalien (L., *A. ch.* [8] **21**, 501). — Nadeln (aus Benzol); Tafeln (beim freiwilligen Verdunsten der alkoh. Lösung). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin. — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) oxydiert. Verbindet sich in Benzollösung mit der gleichen Menge β-Naphthandiol vom Schmelzpunkt 141° zu cis- + trans-β-Naphthandiol (S. 754).

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus cis-β-Naphthandiol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (LEROUX, *C. r.* **148**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 497). — Prismen (aus Petroläther). F: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

h) ***Bei 141° schmelzendes β-Naphthandiol, trans-β-Naphthandiol*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $H_2C—CH_2—CH—CH_2——HC·OH$ / $H_2C—CH_2—CH—CH_2—(HO)CH$. *B.* Neben cis- + trans-β-Naphthandiol aus dem 2.3-Dibrom-naphthalin-dekahydrid vom Schmelzpunkt 85° (Bd. V, S. 92) durch Behandeln in essigsaurer Lösung mit Silberacetat in geringem Überschuß, Verseifen des resultierenden flüssigen Esters mit alkoh. Kalilauge und wiederholtes Umkrystallisieren des Verseifungsproduktes aus Benzol (LEROUX, *C. r.* **148**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 501, 521). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Aceton). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) oxydiert. Verbindet sich in Benzollösung mit der gleichen Menge β-Naphthandiol vom Schmelzpunkt 160° zu cis- + trans-β-Naphthandiol (s. u.).

Doppelverbindung von cis- mit trans-β-Naphthandiol $C_{10}H_{18}O_2$. Ist in $1^0/_0$iger wäßr. Lösung monomolekular (LEROUX, *C. r.* **148**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 540). — *B.* Aus gleichen Teilen cis- und trans-β-Naphthandiol in Benzollösung (L., *C. r.* **148**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 540). Eine weitere Bildung s. bei trans-β-Naphthandiol. — Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Petroläther). F: 125°. In Alkohol und Benzol leichter, in Petroläther schwerer löslich als die cis- und die trans-Form. — Liefert bei der Acetylierung ein Gemisch der Diacetate der cis- und trans-Form.

Diacetat des trans-β-Naphthandiols $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O·CO·CH_3)_2$. *B.* Aus trans-β-Naphthandiol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 503). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{18}: 152°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther.

9. ***4-Methylol-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Sabinenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $H_2C——CH_2—C·CH(CH_3)_2$ / $HO·CH_2·C(OH)·CH—CH_2$. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem Sabinen mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ unter Eiskühlung (SEMMLER, *B.* **33**, 1464). — Krystalle (aus Wasser). F: 54°; Kp_{15}: 148—150°; D: 1,021; n_D: 1,402 (S.). Rechtsdrehend (S.). — Liefert beim Schütteln mit kalter verd. Schwefelsäure p-Menthen-(1)-diol-(4.7) (WALLACH, *A.* **360**, 95). Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ (S.) und etwas Dihydrocuminaldehyd (W., *A.* **345**, 151).

10. ***1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(3.5)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $H_2C—C(CH_3)—CH_2$ / $HO·CH$ CH_2 CH_2 / $H_2C—C(OH)—CH_2$. *B.* Durch Reduktion des 1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-ons-(3) mit Natrium in absol.-äther. Lösung (RABE, *B.* **37**, 1673). — Blättchen (aus Äther). F: 124—125°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 195° entsteht 1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan.

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = CH_3·C_9H_{13}(O·CO·CH_3)_2$. Öl (R., *B.* **37**, 1674).

11. ***6.6-Dimethyl-2-methylol-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), β-Pinenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von l-β-Pinen (Bd. V, S. 154) mit $KMnO_4$ bei Gegenwart von etwas Alkali (WALLACH, *A.* **363**, 11; *C.* **1908** II, 1593). — Krystallblättchen (aus heißem Wasser). F: 75—77°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **363**, 11; *C.* **1908** II, 1593). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge $1^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung und wenig Natronlauge bei 0° Nopinsäure (W., *A.* **368**, 9).

$H_2C—C(OH)(CH_2·OH)—CH$ / CH_2 / $H_2C—CH————C(CH_3)_2$

12. ***1.7-Dimethyl-2-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7) (?)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $HO·CH_2·HC——C(CH_3)—CH_2$ / $CH_3·C·OH$ / $H_2C——CH——CH_2$ (?). *B.* Neben der zugehörigen Oxysäure (F: 196°) (Syst. No. 1054) bei der Reduktion des (aus Teresantalsäure beim Kochen mit Ameisensäure entstehenden) Lactons $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4469). — F: 254°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt vom Schmelzpunkt 148° (Oxyd $C_{10}H_{16}O$?).

13. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), Campherglykol, Camphandiol-(2.3)*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandlung von α-Oxy-campher (Syst. No. 740) mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze (MANASSE, *B.* **35**, 3823). — Blättchen (aus Ligroin + Petroläther). F: 230—231°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in Benzol, sehr wenig in Petroläther; löslich in 200 Tln. kaltem Wasser, in ca. 100 Tln. heißem Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D$: +12,3° (1,9942 g in 20 ccm Alkohol). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu Campherchinon und α-Oxy-campher (?), durch 2%ige Permanganatlösung bei 50° zu Camphersäure oxydiert. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 200° kaum verändert. Mit Mineralsäuren erfolgt erst Lösung, dann Trübung. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht ein nicht einheitliches, campherhaltiges (?) Öl der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ (Kp_{724}: 206—211°). Beim Schütteln mit Salzsäure (D: 1,19) in der Kälte entsteht eine bei 110—113° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung eines Chlorhydrins. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Wirkt physiologisch wie α-Oxy-campher. Schmeckt erfrischend campherartig und etwas bitter.

H₂C—C(CH₃)—CH·OH
| C(CH₃)₂ |
H₂C—CH———CH·OH

14. ***1.7-Dimethyl-7-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (?)*** $C_{10}H_{18}O_2$ =

H₂C——C(CH₃)——CH·OH
| CH₃·C·CH₂·OH | (?).
H₂C——CH———CH₂

B. Neben der zugehörigen Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ bei der Reduktion des Dihydroteresantalsäurelactons $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) vom Schmelzpunkt 103° mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4470). — Kp_{10}: 160—163°.

15. ***2.2-Dimethyl-3-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Man schüttelt eine Lösung von 70 g Camphen in 25 g Benzol 4 Stdn. mit 6 Liter 1%iger Permanganatlösung, saugt im Kohlendioxydstrom vom Manganschlamm ab und behandelt diesen noch 2mal mit 4,5 bezw. 3,5 Liter Permanganatlösung; die mit Kohlendioxyd gesättigten Filtrate extrahiert man 30mal mit Benzol, destilliert den in das Benzol übergegangenen Anteil mit Dampf, vereinigt den Destillationsrückstand mit dem wäßr. Teil des Destillats, sättigt mit Pottasche und extrahiert mit Äther (WAGNER, *B.* **23**, 2311). Zur Reinigung verwandelt man das Glykol mit Benzoylchlorid und Pyridin in das Monobenzoat und verseift dieses mit alkoh. Kalilauge (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 36). — Nadeln (aus Benzol). Krystallographisches: MICHAILOWSKI, *Z. Kr.* **31**, 512; Mo., Z.; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 681. F: 199,5° bis 200° (Mo., Z.). Sublimiert oberhalb 100° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol, schwer in heißem Wasser und Ligroin (W.). — Camphenglykol liefert bei der Oxydation mit 4%iger Permanganatlösung Camphenilon, Camphenilsäure (WAGNER, Ж. **28**. 76; *Bl.* [3] **16**, 1837; Mo., Z.), eine bei 138,5° schmelzende einbasische Säure $C_{10}H_{14}O_3$ (Bd. V, S. 160) (Mo. Z.) und geringe Mengen flüchtiger Säuren (MILOBENDSKI, Ж. **31**, 679; **39**, 1400; *C.* **1908** I, 1180). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Camphenilon und Camphencamphersäure (MIL.). Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure (D: 1,48) entstehen eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (F: 93,5—94°) und eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (F: 191,5—192,5°); aus den übrigen Oxydationsprodukten wurden nach Vakuumdestillation (Zers.) Apocamphersäureanhydrid und eine Ketosäure (F: 235°) erhalten (MIL.). Beim Erwärmen von Camphenglykol mit verd. Salzsäure erhält man Camphenilanaldehyd (MIL.; vgl. WAGNER, *B.* **23**, 2313; BREDT, *A.* **310**, 118). Camphenglykol liefert beim Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Monobenzoat des Camphenglykols (Mo., Z.).

H₂C—CH—C(OH)·CH₂·OH
| CH₂ |
H₂C—CH—C(CH₃)₂

Camphenglykolmonoglykuronsäure $C_{16}H_{26}O_8$ s. Bd. V, S. 162.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***1.3-Dimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(5.7)*** $C_{11}H_{20}O_2$ =

H₂C—C(CH₃)—CH₂
CH₃·HC CH₂ CH·OH.
H₂C—C(OH)—CH₂

B. Aus 18,2 g 1.3-Dimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-on-(7) in 600 ccm absol. Alkohol durch Reduktion mit 46 g Natrium (RABE, *A.* **360**, 283). — Blättrige Krystalle (aus Benzol). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Wasser, Äther und Ligroin. Flüchtig mit Wasserdampf.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Methylol-camphanol-(2)*** („Camphylglykol") $C_{11}H_{20}O_2$ = s. nebenstehende Formel.

H₂C—C(CH₃)—CH·OH
| C(CH₃)₂ |
H₂C—CH——CH·CH₂·OH

a) Niedrigschmelzende Form, „cis"-Form. *B.* Neben der „trans"-Form durch rasche Reduktion von Oxymethylencampher mit Natrium und Alkohol; krystallisiert man das durch Vakuumdestillation gereinigte Reaktionsprodukt aus Essigester um, so scheidet sich

zuerst die „cis"-Form aus (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 66; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). — Durchsichtige Nadeln (aus Essigester oder Benzol). F: 87° (B., S.). — Liefert beim Oxydieren mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Camphersäure (B., S.). Spaltet beim Einleiten von HCl in die Benzollösung Wasser ab unter Bildung des „Dehydrocamphylcarbinols" $C_{11}H_{18}O$ (S. 102) (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385; B., S.).

h) Hochschmelzende Form, „trans"-Form. *B.* s. o. bei der „cis"-Form; zur Reindarstellung behandelt man das Rohprodukt (Höchster Farbw., D. R. P. 127855; *C.* **1902** I, 385) oder das nach der Krystallisation der „cis"-Form zurückbleibende Gemisch (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 67) in Benzol mit Chlorwasserstoff, wodurch nur die cis-Form verändert wird; den aus ihr entstehenden „Dehydrocamphylcarbinol" entfernt man nach Zusatz von Soda durch Destillation mit Wasserdampf. — Blättchen (aus Benzol oder heißem Wasser). F: 117—118° (Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796), 118° (B., S.). Kp_{14-15}: 168—171° (B., S.). — Wird in alkal. Lösung durch $KMnO_4$ zu Borneolcarbonsäure (F: 171°) oxydiert (B., S.). Beständig gegen Chlorwasserstoff (Höchster Farbw.; B., S.).

4. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***1.1'-Dioxy-dicyclohexyl-(1.1'), a.a; a'.a'-Bis-pentamethylen-äthylenglykol*** $C_{12}H_{22}O_2 = H_2C<\frac{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Neben viel Cyclohexanol bei der Reduktion von Cyclohexanon mit Natrium in wäßr.-äther. Lösung (ZELINSKY, *B.* **34**, 2801). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 129—130°. Leicht löslich in Benzol.

2. ***1.2.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), 2.3-Dimethyl-camphandiol-(2.3)*** $C_{12}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campherchinon und Methylmagnesiumjodid in Äther (FORSTER, *Soc.* **87**, 241). — Durchsichtige Prismen (aus Petroläther). F: 132°. $[\alpha]_D$: +0,95° (3,0673 g in 25 ccm absol. Alkohol). — Sehr empfindlich gegen wasserabspaltende Mittel.

$$\begin{array}{l}H_2C-C(CH_3)-C(CH_3)\cdot OH\\ \quad\;|\quad\;\; C(CH_3)_2 \quad\;|\\ H_2C-CH\text{———}C(CH_3)\cdot OH\end{array}$$

5. 9-Methyl-3-methoäthyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) $C_{13}H_{24}O_2$ =

$$\begin{array}{l}\quad H_2C-C(OH)\text{——}CH_2\\ HO\cdot HC\quad CH\cdot CH_3\quad CH\cdot CH(CH_3)_2.\\ \quad H_2C-CH\text{———}CH_2\end{array}$$

$3^1.3^2$-Dibrom-9-methyl-3-methoäthyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) $C_{13}H_{22}O_2Br_2$ = $(HO)_2(CH_3)C_9H_{12}\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) (F: 172—173°) und Brom in Chloroform (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 231). — Blättchen (aus 40%igem Alkohol). F: 161° (Zers.).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{26}O_2$.

1. ***1.1'-Dioxy-dicycloheptyl-(1.1'), a.a; a'.a'-Bis-hexamethylen-äthylenglykol, Suberonpinakon*** $C_{14}H_{26}O_2 = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\frac{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Entsteht neben Suberylalkohol beim Eintragen von Natrium in die mit 1 Vol. Wasser versetzte Lösung von 22 g Suberon in 1 Vol. Äther (MARKOWNIKOW, Ж. **27**, 286; *A.* **327**, 66). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 75—76°; schmilzt, wieder erstarrt, bei 79—80°; siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in siedendem Wasser (M., Ж. **27**, 287; *A.* **327**, 66). — Löst sich in HNO_3 (D: 1,4) beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°; das entstandene Säuregemisch besteht fast ausschließlich aus Pimelinsäure neben etwas Glutarsäure (M., Ж. **34**, 909; *C.* **1903** I, 568).

2. ***1.1'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1')*** $C_{14}H_{26}O_2$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{——}CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in äther. Lösung mit Natrium (WALLACH, *C.* **1898** I, 575). — F: 74°. — Verliert bei Einw. von Essigsäureanhydrid und im Exsiccator Wasser und geht in ein Produkt vom Schmelzpunkt 101—102° über.

3. ***1.1'-Dioxy-4.4'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1')*** $C_{14}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) durch Natrium in Äther (WALLACH, *A.* **359**, 305). — Nadeln. F: 106—107°.

4. *γ.δ-Dioxy-γ.δ-dicyclobutyl-hexan, α.α'-Diäthyl-α.α'-dicyclobutyl-äthylenglykol* $C_{14}H_{26}O_2 = H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH<\substack{CH_2\\CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Äthylcyclobutylketon, gelöst in feuchtem Äther und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 58). — Prismen (aus Ligroin). F: 95°. Kp_{100}: 220—223°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Riecht nach Pfefferminze.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{30}O_2$.

1. *1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1')* $C_{16}H_{30}O_2 =$ $H_2C<\substack{C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CH_2——CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\substack{CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH_2——CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 2 g 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl-(1)] durch Reduktion mit Natrium in einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Äther (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 77). — Platten (aus Essigester). F: 212°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol. Sublimiert unverändert.

Diacetat $C_{20}H_{34}O_4 = (CH_3)_4C_{12}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') und Acetylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 77). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 130°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

2. *5.5'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl* $C_{16}H_{30}O_2 =$ $H_2C<\substack{C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\substack{CH_2—C(CH_3)_2\\CH_2—CH(OH)}>CH_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Reduktion von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) in einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Äther mit Natrium, neben anderen Produkten (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 70). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 183°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Essigester.

Diacetat $C_{20}H_{34}O_4 = (CH_3)_4C_{12}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.5'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl und Acetylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 73). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

8. 1.1'-Dioxy-3.3.5.3'.3'.5'-hexamethyl-dicyclohexyl-(1.1') $C_{18}H_{34}O_2$ =

$H_2C<\substack{C(CH_3)_2—CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot(HO)C<\substack{CH_2—C(CH_3)_2\\CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Entsteht neben Dihydroisophorol bei der Reduktion von Isophoron mit Natrium und Äther (KERP, *A.* **290**, 139). — Kryställchen (aus Äther + Ligroin). F: 155°. Siedet unter 15 mm Druck zwischen 200 und 240°. Unlöslich in Ligroin.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{38}O_2$.

1. *3.3'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl* $C_{20}H_{38}O_2 =$ $\left[H_2C<\substack{CH(OH)—CH(CH_3)\\CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH—\right]_2$.

$5^1.5'^1$-Dibrom-3.3'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl, Dicarvelol-bishydrobromid $C_{20}H_{36}O_2Br_2 = \left[H_2C<\substack{CH(OH——CH(CH_3)\\CH[CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH—\right]_2$. *B.* Aus Dicarvelol $C_{20}H_{34}O_2$ (Syst. No. 557) und HBr in Eisessig (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1325). — F: 226°. Sehr schwer löslich, außer in Benzol und Essigester.

2. *1.1'-Dioxy-5.5'-dimethyl-2.2'-diisopropyl-dicyclohexyl-(1.1'), Menthonpinakon* $C_{20}H_{38}O_2 = \left[H_2C<\substack{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\\CH(CH_3)———CH_2}>C(OH)—\right]_2$. *B.* Neben Menthol durch Reduktion von Menthon mit Natrium bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, welche mit Natrium nascierenden Wasserstoff liefern (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 22). — Rechteckige Tafeln. F: 94°. α_D^{20}: —0,48° (in 5%iger alkoh. Lösung; l = 100 mm).

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) $C_9H_{14}O_2$ =

$CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH:CH\\CH:CH}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) $C_9H_{10}O_2Cl_2Br_2 = CH_3\cdot(HO)C<\frac{CBr:CCl}{CCl:CBr}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4) mit Äthylmagnesiumjodid (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 354). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Alkali, unlöslich in Soda.

2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) $C_9H_{10}O_2Br_4 = CH_3\cdot(HO)C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4) und Äthylmagnesiumjodid oder aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in Äther (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 351). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und in Alkali, unlöslich in Soda. — Liefert mit Eisessig und Bromwasserstoff beim Erhitzen eine Verbindung $C_9H_7Br_5$ (s. u.). Einw. von konz. Schwefelsäure: Z., B., *A.* **341**, 352.

Verbindung $C_9H_7Br_5$, vielleicht 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-1-methyl-4-äthyl-benzol $CH_3\cdot C_6Br_4\cdot CHBr\cdot CH_3$ oder 2.3.5.6.1¹-Pentabrom-1-methyl-4-äthyl-benzol $CH_2Br\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 325, 353). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Unlöslich in Alkali.

2. 1.4-Diäthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot(HO)C<\frac{CH:CH}{CH:CH}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) $C_{10}H_{12}O_2Br_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot(HO)C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4) und Äthylmagnesiumjodid (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 353). — Tafeln (aus Benzol + Benzin). F: 179—180°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol. Löslich in Alkali, unlöslich in Soda. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Verbindung vom Schmelzpunkt 112—114° (2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-benzol?).

3. 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) $C_{13}H_{22}O_2 =$

```
  H2C—C(OH)——CH2
   |    |        |
HO·HC  CH·CH3  CH·C(CH3):CH2.
   |    |        |
  H2C—CH———————CH2
```

a) ***Feste Form*** $C_{13}H_{22}O_2$. *B.* Entsteht neben der flüssigen Form durch Reduktion des 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-ons-(7) mit Natrium und Alkohol; aus dem Rohprodukt krystallisiert auf Zusatz von Benzol langsam die feste Modifikation aus (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 230). — Blättchen (aus Benzol). F: 172—173°. Leicht sublimierbar. Nicht flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform, Benzol. $[\alpha]_D^{15}$: —19,35° (in 99%igem Alkohol).

Diacetat $C_{17}H_{26}O_4 = C_{13}H_{20}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen des festen 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiols-(1.7) mit Acetanhydrid auf 135—140° (R. W., *B.* **36**, 231). — Öl. Kp_{13}: 193—196°.

b) ***Flüssige Form*** $C_{13}H_{22}O_2$. *B.* s. die feste Form. — Äußerst zähes Öl. Kp_{15}: 198°. Leicht löslich, außer in Wasser. $[\alpha]_D$: +11,75° (in 99%igem Alkohol) (R., W., *B.* **36**, 232).

Diacetat $C_{17}H_{26}O_4 = C_{13}H_{20}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem flüssigen 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) und Acetanhydrid bei 140° (R., W., *B.* **36**, 233). — Öl. Kp_{15}: 194—196°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O_2$.

1. ***Cedrenglykol*** $C_{15}H_{26}O_2 = C_{15}H_{24}(OH)_2$. *B.* Aus natürlichem Cedren (Bd. V, S. 460) und $KMnO_4$ (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3523). — Prismen (aus Aceton). F: 160°. Kp_{12}: 186—187°. Sublimierbar. D^{15}: 1,053 (flüssig). — Sehr beständig gegen $KMnO_4$. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Wasser ab. Reagiert beim Kochen mit Acetanhydrid nur sehr träge.

2. ***Daucol*** $C_{15}H_{26}O_2 = C_{15}H_{24}(OH)_2$ s. bei äther. Möhrensamenöl, Syst. No. 4728.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

Zweiwertige Phenole mit o-Stellung der Hydroxyle (Brenzcatechin usw.) zeigen eine auffallend geringere Neutralisationswärme (gegen NaOH) als die isomeren m- und p-Verbindungen (BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] **43**, 539).

Zweiwertige Phenole mit m-Stellung der Hydroxyle (Resorcin usw.) zeichnen sich vor einwertigen Phenolen sowie von zweiwertigen Phenolen mit anderer Hydroxylstellung dadurch aus, daß sie schon durch Kochen mit Lösungen von Alkalidicarbonaten im offenen Gefäß zu Oxycarbonsäuren carboxyliert werden (v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 3202). — Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß sie beim Kochen mit Alkyljodiden und alkoh. Alkali außer den normalen Alkyläthern (O-Alkyl-Derivaten) auch C-Alkyl-Derivate liefern, die sich von desmotropen Formen ableiten, z. B. $\begin{matrix} HC & \text{——} & CO\cdot C(C_2H_5)_2 \\ \| & & | \\ HC\cdot C(C_2H_5) & : & C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?) aus Resorcin. Systematische Untersuchungen hierüber: HERZIG, ZEISEL, *M.* **10**, 144; **11**, 291, 311; KRAUS, *M.* **12**, 191, 368.

Jodometrische Bestimmung von zweiwertigen Phenolen der p-Reihe *(Hydrochinonen)*: CASOLARI, *G.* **39 I**, 589.

Verbindungen mit zwei orthoständigen Hydroxylen, z. B. Brenzcatechin, Pyrogallol usw. geben *Antimonylverbindungen* wie $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>Sb\cdot OH$, deren Halogensalze sich unverändert aus den verdünnten siedenden Halogenwasserstoffsäuren umkrystallisieren lassen, und sie lassen sich hierdurch von den Isomeren unterscheiden, deren Antimonylhalogenverbindungen zersetzt werden (CAUSSE, *C. r.* **125**, 955; *A. ch.* [7] **14**, 526).

Monoalkyläther von zweiwertigen Phenolen (wie Guajacol usw.). Verfahren zu ihrer Isolierung aus Gemengen: BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 703; LEDERER, D. R. P. 94947; *Frdl.* **5**, 152.

1. Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-benzol, Brenzcatechin*** (Pyrocatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure) $C_6H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Vorkommen.

In Kraut und Wurzel von Ephedra monostachya L. (SPEHR, *Pharm. Ztschr. f. Rußland* **31**, 1; zitiert nach WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 34). In den Schößlingen von Salix purpurea L. (= Salix Helix L.) (WEEVERS, *Jahrbücher f. wiss. Botanik* **39**, 250). In herbstlichen Rübenblättern (v. LIPPMANN, *B.* **20**, 3301). In der Zuckerrübe (GONNERMANN, *C.* **1908** I, 421; II, 647; vgl. auch v. L., *B.* **20**, 3299). In verschiedenen Arten von Kino [dem eingetrockneten Rindensaft verschiedener Pflanzen]: im Malabar-Kino von Pterocarpus Marsupium Roxb. (EISSFELDT, *A.* **92**, 101; FLÜCKIGER, *B.* **5**, 3); im westafrikanischen Kino von Pterocarpus erinaceus Poir. (FL.); im Kino von Derris Stuhlmanni Harms (SCHAER, *C.* **1902** II, 1145); im Butea-Kino (von Butea frondosa Roxb. (FL.; vgl. jedoch EISSFELDT, *A.* **92**, 105); im Eucalyptus-Kino (WIESNER, *Ar.* **199**, 77). In den herbstlichen Blättern des wilden Weines (Ampelopsis quinquefolia Mich.) (v. GORUP-BESANEZ, *B.* **4**, 906). Im Puglia-Olivenöl (CANZONERI, *G.* **27** II, 3). — Von PREUSSE (*H.* **2**, 324) wird jedoch das Vorkommen von Brenzcatechin in Pflanzen bestritten.

Brenzcatechin bildet frei und als Brenzcatechinschwefelsäure einen normalen Bestandteil des Pferdeharns (BAUMANN, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **12**, 63; **13**, 300; *J. Th.* **1875**, 134; **1876**, 60; *H.* **1**, 244). Wurde auch wiederholt im Menschenharn gefunden (EBSTEIN, MÜLLER, *Virchows Arch. f. Anat. u. Phys.* **62**, 554; *J. Th.* **1874**, 202; **1875**, 134; FLEISCHER, *Berl. klin. Wochenschr.* **1875**, 529, 547; *J. Th.* **1875**, 134; FÜRBRINGER, *Berl. klin. Wochenschr.* **1875**, 313, 330, 390; *J. Th.* **1875**, 134; BAUMANN). Erscheint reichlicher im Harn nach Eingabe von Benzol (NENCKI, GIACOSA, *H.* **4**, 335; SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **14**, 304; *H.* **6**, 189) oder Phenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **3**, 157; BRIEGER, *Arch. f. Anat. u. Phys.* **1879** Suppl.-Bd., 66; *J. Th.* **1879**, 174).

Bildung.

Bei der Oxydation von Benzol mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat bei 45°, neben Phenol, Hydrochinon und einem amorphen Produkt (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2018). Bildung aus Benzol im Tierkörper s. o. Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzolhexachlorid oder Benzolhexabromid mit 50 Tln. Wasser auf 200°, neben anderen Produkten (MEUNIER, *A. ch.* [6] **10**, 266). Bei der Oxydation von Phenol mit Sulfonmonopersäure (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 486) oder mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme

(MARTINON, *Bl.* [2] **43**, 157). Entsteht neben Resorcin und Phloroglucin beim Schmelzen von Phenol mit Ätznatron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 419). Bildung aus Phenol im Tierkörper s. S. 759. Beim Schmelzen von o-Chlor-phenol mit Kali (FAUST, MÜLLER, *A.* **173**, 305). In geringer Menge neben Resorcin beim Schmelzen von o-Brom-phenol oder m-Brom-phenol mit Ätzkali (FITTIG MAGER, *B.* **8**, 364). Beim Schmelzen von o-Jod-phenol mit Ätzkali (KÖRNER, *Z.* **1868**, 322; NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3019). Durch Eintragen von $AlCl_3$ in Guajacol unter Kühlung, Erhitzen auf 210° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3532; BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **3**, 52). Durch Schmelzen von Guajacol mit Ätzkali (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2017). Beim Eintragen von o-Chinon in wäßr. schweflige Säure in der Kälte (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4746). In geringer Menge beim Schmelzen von o-Phenolsulfonsäure mit Ätzkali bei 330° bis 360° (KEKULÉ, *Z.* **1867**, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 973; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 308) oder mit Ätznatron (DEG.). Neben 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) in geringer Menge durch Verschmelzen von Phenol-disulfonsäure-(2.4) mit Ätzkali oder Ätznatron (BARTH, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1260). Durch Erhitzen von 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) mit 50%iger Schwefelsäure auf ca. 200° (MERCK, D. R. P. 80817; *Frdl.* **4**, 116). Durch 10—15-stdg. Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung von 1.2-dioxy-benzol-3.5-disulfonsaurem Natrium (aus Phenoltrisulfonsäure-(2.4.6) erhältlich) auf 200—215° (TOBIAS, D. R. P. 81209; *Frdl.* **4**, 117). Beim Erhitzen von o-Amino-phenol mit 10%iger Salzsäure auf 180° (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). Durch Verkochen der Diazolösung aus o-Amino-phenol mit Kupfersulfat (Soc. Chim. des Usines du Rhône, D. R. P. 167211; *C.* **1906** I, 721). Neben Thiobrenzcatechin und anderen Produkten aus dem Dianhydrid der 4.4'-Bisdiazo-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2202) durch Behandlung mit schwefliger Säure und Kupferpulver und Schmelzen des Reaktionsproduktes mit Alkali (SCHMIDT, *B.* **39**, 615). Durch Oxydation der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd in wäßr. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 486). Durch Oxydation von Salicylaldehyd mit Natriumsuperoxyd oder Bariumsuperoxyd in Gegenwart von Wasser (DAK., *Am.* **42**, 497). Durch Oxydation der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit benzopersaurem Natrium in wäßr. Lösung (DAK., *Am.* **42**, 498). Bei der trocknen Destillation der Protocatechusäure (STRECKER, *A.* **118**, 285; HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 360; HL., BARTH, *A.* **130**, 350). Beim Schmelzen der Protocatechusäure mit Ätznatron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1258). Entsteht auch durch Abbau der Protocatechusäure im Tierkörper (PREUSSE, *H.* **2**, 332). Aus dem (durch Erhitzen von Kaffeesäure auf 200° erhältlichen) (polymerem ?) 3.4-Dioxy-styrol (Syst. No. 558a) beim Destillieren unter 12 mm Druck (KUNZ-KRAUSE, *B.* **30**, 1620). Bei der Oxydation der Natriumverbindung des o-Oxy-acetophenons in wäßr. Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme (DAK., *Am.* **42**, 495). Bei der trocknen Destillation der Kaffeesäure (Syst. No. 1112) (HL., *A.* **142**, 227; vgl. KUNZ-KRAUSE, *B.* **30**, 1621). Bei der trocknen Destillation von Maclurin (Syst. No. 850) (WAGNER, *J. pr.* [1] **51**, 95; **52**, 449; *A.* **78**, 351; **80**, 316; EISSFELDT, *A.* **92**, 107). Durch Erhitzen von Piperonylsäure (Syst. No. 2850) mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 143).

Brenzcatechin ist an dem Aufbau vieler Gerbstoffe beteiligt und bildet sich daher häufig bei Spaltungsprozessen. So entsteht Brenzcatechin bei der trocknen Destillation von Gambircatechin (Syst. No. 2452) (ZWENGER, *A.* **37**, 327; EISSFELDT, *A.* **92**, 108; ETTI, *M.* **2**, 555), Catechu (REINSCH, *Buchners Repertorium f. d. Pharmacie* [2] **18**, 55; *Berzelius' Jahresber.* **20**, 301; WACKENRODER, *A.* **37**, 309; ZWENGER, *A.* **37**, 328), Mahagoni-Catechin (LATOUR, CAZENEUVE, *Ar.* **208**, 558), Quebracho-Gerbstoff (ARATA, *G.* **9**, 93); ferner beim Erhitzen von Aca-Catechin (aus Pegu-Catechu) mit verd. Schwefelsäure auf 140° (ETTI, *M.* **2**, 554). Ob die Bildung von Brenzcatechin bei der trocknen Destillation der wäßr. Auszüge von Vaccinium Myrtillus L., Pirola umbellata L., Calluna vulgaris Salisb. und Ledum palustre L. (ULOTH, *A.* **111**, 215, 221) auf die darin enthaltenen Gerbstoffe zurückzuführen ist, erscheint nach DEKKER (Die Gerbstoffe [Berlin 1913], S. 412) fraglich. Brenzcatechin entsteht ferner bei der Kalischmelze von Benzoeharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 282). Beim Erwärmen von Glykose mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* **4**, 346; vgl. GAUD, *C. r.* **119**, 604). Beim Erhitzen von Glykose mit Barythydrat auf 240° (GAUTIER, *Bl.* [2] **31**, 530). Beim Erhitzen von Cellulose (Filtrierpapier), Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200° bis 280° (HOPPE-SEYLER, *B.* **4**, 15; vgl. GRAFE, *M.* **25**, 1009). Bei der trocknen Destillation des Holzes, findet sich daher im rohen Holzessig (PETTENKOFER, *J.* **1854**, 651) zu 0,1—0,2% (BUCHNER, *A.* **96**, 188); ist auch im Kienruß enthalten (BÉHAL, DESVIGNES, *C. r.* **114**, 1542; *Bl.* [3] **9**, 144; vgl. BRACONNOT, *A. ch.* [2] **31**, 37). Bei der Destillation der Braunkohlen, ist daher im Schwelwasser enthalten (ROSENTHAL, *Z. Ang.* **18**, 221). Beim Schmelzen der in Äther löslichen bituminösen Bestandteile der Braunkohle mit Ätznatron (SCHINNERER, MORAWSKI, *B.* **5**, 185). Über die Isolierung von Brenzcatechin aus den Produkten der Destillation bituminöser Schiefer vgl. Gewerkschaft Messel, D. R. P. 68944; *Frdl.* **3**, 844. Bei der Destillation der Steinkohlen bei möglichst niedriger Temperatur (BÖRNSTEIN, *B.* **35**, 4324).

Darstellung.

Man trägt in 15 g eiskaltes Guajacol allmählich 12 g Aluminiumchlorid ein und erhitzt die Mischung 2 Stdn. auf 210°, erwärmt das feste Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure und entzieht der wäßr. Lösung nach dem Sättigen mit Kochsalz das Brenzcatechin mit Äther (Hartmann, Gattermann, *B.* **25**, 3532; Baeyer & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **3**, 52). Man kocht 100 g Guajacol mit 150 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 1 Stde. an einem (auf 60° erwärmten) Kühler, gießt dann nochmals 50—75 g Jodwasserstoffsäure hinzu und kocht 1 Stde.; man verdünnt mit dem 3-fachen Vol. Wasser, schüttelt sechsmal mit Äther aus und krystallisiert das in den Äther übergegangene Brenzcatechin aus Benzol um (Baeyer, *B.* **8**, 153; Perkin, *Soc.* **57**, 587). Durch Erhitzen von o-Chlor-phenol oder o-Brom-phenol mit Natronlauge (D: 1,53) unter Druck (Merck, D. R. P. 84828; *Frdl.* **4**, 114). Durch Erhitzen von 1.2-Dioxybenzol-sulfonsäure-(4) mit Mineralsäuren (Merck, D. R. P. 80817; *Frdl.* **4**, 116).

Physikalische Eigenschaften.

Breite Blätter (aus Benzol); Nadeln (aus Wasser); Prismen oder Tafeln (aus Ligroin oder Äther). Monoklin prismatisch (Beckenkamp, *Z. Kr.* **33**, 599; Negri, *G.* **28** I, 75; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 84). F: 104° (Fittig, Mager, *B.* **8**, 365), 105° (korr.) (Kempf, *J. pr.* [2] **78**, 236, 257). Sublimierbar (Zwenger, *A.* **37**, 329), im Vakuum schon bei Zimmertemperatur (Eissfeldt, *A.* **92**, 103). Sublimationsgeschwindigkeit: Kempf. Kp: 240° (Béhal, Desvignes, *C. r.* **114**, 1542), 240—245° (Wagner, *J. pr.* [1] **52**, 451; *A.* **80**, 317), 245° (Graebe, *A.* **254**, 296 Anm.). Flüchtig mit Wasserdampf (Fittig, Mager, *B.* **8**, 365; Preusse, *H.* **2**, 325 Anm. 7). D_4 (fest): 1,344 (Schröder, *B.* **12**, 563). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Zwenger, *A.* **37**, 329; Eissfeldt, *A.* **92**, 103; Strecker, *A.* **118**, 285), heißem Phenol (Martinon, *Bl.* [2] **43**, 157); löslich in kaltem Benzol (Baumann, *H.* **8**, 189). 100 Tle. der bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 31,1 Tle. Brenzcatechin (Vaubel, *J. pr.* [2] **52**, 73). Spezifisches Gewicht der wäßr. Lösung: I. Traube, *B.* **31**, 1569; *A.* **290**, 58; Perkin, *Soc.* **69**, 1185. Dichtemaximum wäßr. Lösungen von Benzcatechin: Müller, *Ph. Ch.* **43**, 110. Molekulares Lösungsvolumen in Wasser: I. Traube. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: Berthelot, Werner, *C. r.* **100**, 589; Werner, Ж. **18**, 28; de Forcrand, *A. ch.* [6] **30**, 69. Ebullioskopisches Verhalten in flüssigem Ammoniak: Franklin, Kraus, *Am.* **20**, 843; in Benzol: Mameli, *G.* **33** I, 474. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 698; in Naphthalin: Au., *Ph. Ch.* **18**, 614; *Ph. Ch.* **32**, 50; in Phenol und in Resorcin: Ciamician, Garelli, *Ph. Ch.* **18**, 56. Molek. Gefrierpunktsdepression: 71,3 (Jona, *G.* **39** II, 306). Schmelzkurven von binären Gemischen aus Brenzcatechin und Pikrinsäure: Philip, Smith, *Soc.* **87**, 1738; Brenzcatechin und Anilin: Kremann, Rodinis, *M.* **27**, 165; Brenzcatechin und p-Toluidin sowie Brenzcatechin und α-Naphthylamin: Ph., Sm. Absorptionsspektrum: Soret, *J.* **1887**, 348; Hartley, *Soc.* **53**, 650; Magini, *R. A. L.* [5] **12** II, 89; *C.* **1804** II, 935. Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: Stark, R. Meyer, *C.* **1907** I, 1526. Die alkoh. Lösung phosphoresciert bei der Temp. der flüssigen Luft dunkelviolett (Dzierzbicki, Kowalski, *C.* **1809** II, 959, 1618). Innere Reibung: Kullgren, *Öf. Sv.* **1898**, 649. Mol. Verbrennungswärme: 684,9 Cal. (bei konst. Vol.) (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **45**, 305). Magnetische Drehung: Perkin, *Soc.* **69**, 1185. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 318. Dissoziationskonstante k bei 18°: $3,3 \times 10^{-10}$ (Euler, Bolin, *Ph. Ch.* **66**, 75). Verhält sich bei der Leitfähigkeits-Titration (Koritschoner, *Z. Ang.* **20**, 644; Thiel, Roemer, *Ph. Ch.* **63**, 732) und bei der Absorption von Ammoniak (Hantzsch, *Ph. Ch.* **48**, 318) wie ein einwertiges Phenol. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd: Berthelot, Werner, *C. r.* **100**, 589; Werner, Ж. **18**, 28; de Forcrand, *A. ch.* [6] **30**, 69. Bestimmung des Hydrolysengrades des Natriumsalzes durch kryoskopische Messungen: Goldschmidt, Girard, *B.* **28**, 1238.

Chemisches Verhalten.

Verhalten bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 622. Verhalten gegen Tesla-Ströme: Kauffmann, *Ph. Ch.* **28**, 695. Durch elektrolytische Oxydation von Brenzcatechin entsteht Dioxyphenyl-oxybenzochinon $(HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_2(OH)\lessdot{}^{O}_{O}$ (Syst. No. 828) (Torrey, vgl. Jackson, Koch, *Am.* **26**, 10). Alkal. Brenzcatechinlösungen bräunen sich rasch an der Luft unter Absorption von Sauerstoff (Zwenger, *A.* **37**, 329; Wagner, *J. pr.* [1] **52**, 450); über die Sauerstoffabsorption in alkal. Lösung vgl. Vaubel, *Z. Ang.* **18**, 391. Einw. von Ozon auf Brenzcatechin: Otto, *A. ch.* [7] **13**, 138. Brenzcatechin entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte (Martinon, *Bl.* [2] **43**, 158). Geschwindigkeit der Oxydation von Brenzcatechin durch Kaliumpermanganat: Dreyfus, *C. r.* **105**, 523. Brenzcatechin wird beim Schütteln mit Ag_2O in Äther zu rotem o-Benzochinon oxydiert (Willstätter, Pfannenstiel, *B.* **37**, 4745). Hierbei

entsteht zunächst farbloses o-Benzochinon, welches sich schnell in rotes o-Benzochinon umwandelt (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **41**, 2580). Bei der Einw. von Jod auf das in trocknem Chloroform suspendierte Bleisalz des Brenzcatechins entsteht rotes o-Benzochinon (JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1458). Brenzcatechin reduziert leicht die Lösungen edler Metalle und scheidet aus FEHLINGscher Lösung heim Erwärmen Kupferoxydul ab (ZWENGER, *A.* **37**, 330; WAGNER, *J. pr.* [1] **52**, 451; *A.* **80**, 316). Verwendung zur Herstellung kolloidaler Metallösungen: HENRICH, *B.* **36**, 609. Brenzcatechin liefert beim Überleiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel in einem raschen Wasserstoffstrom bei 130° eine Doppelverbindung von cis- und trans-Cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 75—76° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1195; *A. ch.* [8] **16**, 91); wird die Hydrierung über Nickel bei 250° ausgeführt, so entsteht zunächst Phenol, dann Benzol (SA., SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 428). — Versetzt man eine Lösung von Brenzcatechin in Eisessig mit der berechneten Menge Chlor in Eisessig bei 0°, so entsteht 3.4.5-Trichlor-brenzcatechin (COUSIN, *C. r.* **120**, 841; *A. ch.* [7] **13**, 483; **29**, 90). Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Eisessiglösung von Brenzcatechin (1 : 20) erhält man Tetrachlorbrenzcatechin (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **21**, 2723; vgl. Z., *B.* **20**, 1779); setzt man das Einleiten ohne Kühlung fort, so entsteht Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (Syst. No. 668) (Z. K.; vgl. Z., *A.* **296**, 135 ff.; Z., MAYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7). Bei Anwendung kleiner Mengen und Einleiten in der Hitze bildet sich Tetrachlor-o-benzochinon (Z., *B.* **20**, 1779; vgl. Z., K., *B.* **21**, 2724 Anm. 1). Chlorierung von Brenzcatechin durch Sulfurylchlorid s. u. Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Brom auf Brenzcatechin in Eisessig bei 0° entsteht 3.4- oder 4.5-Dibrom-brenzcatechin (COUSIN, *C. r.* **120**, 842; *A. ch.* [7] **13**, 487). Die Behandlung von Brenzcatechin in Chloroform mit 6 At.-Gew. Brom liefert ein Tribrom-brenzcatechin (Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 207544, 215337; *C.* **1909** I, 1283; II, 1710); in Eisessig entsteht dagegen ein Gemisch von Di- und Tetrabrom-brenzcatechin (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 497). Beim Zusammenreiben von Brenzcatechin mit Brom (STENHOUSE, *A.* **142**, 251; ZINCKE, *B.* **20**, 1777) oder beim Bromieren von Brenzcatechin in Chloroform (ZINCKE) entsteht Tetrabrombrenzcatechin, welches in Eisessig mit überschüssigem Brom in der Siedehitze Tetrabrom-o-benzochinon liefert (ZINCKE). 1 Tl. Brenzcatechin in 10—15 Tln. kaltem Eisessig wird durch 10—12 Tle. Brom in Tetrabrom-o-benzochinon verwandelt (ZINCKE). Wärmetönung beim Behandeln von Brenzcatechin mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] **43**, 544. Bei der Einw. von Chlorjod auf Brenzcatechin entstehen je nach den Mengenverhältnissen die Verbindungen $C_{30}H_{19}O_{10}Cl_8I_3$ (?) oder $C_{18}H_{10}O_6Cl_7I$ (S. 767) (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 522). — Brenzcatechin liefert mit Borsäure in Wasser eine intensiv gelbe Lösung, die durch Zusatz von viel Salzsäure wieder entfärbt wird; Leitfähigkeit dieser Lösung: HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 27. Über die Einw. von Borax auf Brenzcatechin vgl. auch LAMBERT, *C. r.* **106**, 1017. — Brenzcatechin reagiert mit KNO_2 in schwefelsaurer Lösung unter Bildung von 4-Nitro-brenzcatechin (BENEDIKT, *B.* **11**, 362). Beim Einleiten von nitrosen Gasen [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,3)] in eine äther. Brenzcatechinlösung entsteht Dioxyweinsäure (BARTH, *M.* **1**, 869). Brenzcatechin reagiert mit Äthylnitrit äußerst heftig unter Schwarzfärbung (RUPE, LABHARD, *B.* **30**, 2445 Anm.). — Bei der Einw. von 53%iger Salpetersäure auf festes Brenzcatechin entstehen in heftiger Reaktion Oxalsäure und eine orangegelbe Nitroverbindung (MARTINON, *Bl.* [2] **43**, 158; vgl. auch ZWENGER, *A.* **37**, 329; EISSFELDT, *A.* **92**, 103). Brenzcatechin wird in äther. Lösung durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure in 3- und 4-Nitro-brenzcatechin übergeführt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **3**, 386; VERMEULEN, *R.* **25**, 23). — Brenzcatechin reagiert mit Phosphortrichlorid bei Siedetemperatur unter Bildung der Verbindungen $C_6H_4<^O_O>PCl$ (Syst. No. 4720) und $C_6H_4(O\cdot P<^O_O>C_6H_4)_2$ (Syst. No. 4720) (KNAUER, *B.* **27**, 2569; vgl. ANSCHÜTZ, POSTH, *B.* **27**, 2752). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit $POCl_3$ entstehen $C_6H_4<^O_O>POCl$ und $C_6H_4(O\cdot PO<^O_O>C_6H_4)_2$ (Syst. No. 4720) (KN.). Das Bleisalz des Brenzcatechins reagiert mit Phenylarsendichlorid unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<^O_O>As\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4720) (MICHAELIS, *A.* **320**, 290). — Konz. Schwefelsäure verwandelt Brenzcatechin langsam bei Zimmertemperatur, rasch bei 100° in Brenzcatechin-sulfonsäure-(3) (COUSIN, *C. r.* **117**, 113; *A. ch.* [7] **13**, 508, 511); beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) auf dem Wasserbade entsteht Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) (C.). Brenzcatechin bildet mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid in Äther bei 0° 4-Chlor-brenzcatechin, mit 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid 4.5-Dichlor-brenzcatechin (PERATONER, *G.* **28** I, 221). Reagiert mit Thionylchlorid in Benzol unter Bildung von Brenzcatechinsulfit $C_6H_4<^O_O>SO$ (Syst. No. 2952) (ANSCHÜTZ, POSTH, *B.* **27**, 2752). Durch Verschmelzen von Brenzcatechin mit Schwefel, NH_4Cl und NaOH bei 180—220° entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff (VIDAL, D. R. P. 84632; *Frdl.* **4**, 1048).

Brenzcatechin kondensiert sich mit Fuselölamylen in Eisessig-Schwefelsäure zu Diamylbrenzcatechin $(C_5H_{11})_2C_6H_2(OH)_2$ (KOENIGS, MAI, *B.* **25**, 2654). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf 120—130° entstehen Guajacol und Veratrol (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **9**, 142). Brenzcatechin gibt mit Äthyljodid und alkoh. Kali ausschließlich Brenzcatechindiäthyläther, aber keine kernäthylierten Produkte (HERZIG, ZEISEL, *M.* **10**, 144). Brenzcatechin reagiert mit tert. Butylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$ unter Bildung von Di-tert.-butyl-brenzcatechin $[(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)_2$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427). Aus Brenzcatechin, Benzylbromid und Kali in alkoholischer Lösung erhält man Brenzcatechindibenzyläther (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 378). Über die Einw. von Benzylchlorid auf Brenzcatechin in Benzollösung in Gegenwart von Zink vgl. BAKUNIN, ALFANO, *G.* **37** II, 251. Bei langem Kochen von Brenzcatechin mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Methylenjodid (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 655; *A. ch.* [7] **18**, 103) oder Methylenchlorid (PERKIN, ROBINSON, THOMAS, *Soc.* **95**, 1979) entsteht in schlechter Ausbeute Brenzcatechinmethylenäther (Syst. No. 2672). Mit Äthylenbromid, Kaliumhydroxyd und wenig Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhitzt, liefert Brenzcatechin Benzo-1.4-dioxan (Brenzcatechinäthylenäther) (VORLÄNDER, *A.* **280**, 205; MOUREU, *C. r.* **128**, 1426; *Bl.* [3] **19**, 507; *A. ch.* [7] **18**, 91; GATTERMANN, *A.* **357**, 373). Beim Zusammenbringen von Acetylendibromid mit Brenzcatechin und Alkali erhält man Bromacetylen (MOUREU, *C. r.* **127**, 70; *A. ch.* [7] **18**, 102). Brenzcatechin reagiert mit Benzophenonchlorid unter Bildung von Brenzcatechin-diphenylmethylenäther; mit Benzophenonchlorid und konz. Schwefelsäure entsteht 3.4-Dioxy-triphenylcarbinol (SACHS, THONET, *B.* **37**, 3328). Durch 5—6-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Tl. Brenzcatechin in 60 Tln. 16%iger Natronlauge mit 10 Tln. Chloroform erhält man Protocatechualdehyd (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1269; TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2015). Brenzcatechin liefert mit Acetylentetrabromid in Gegenwart von Kali und etwas Wasser die Verbindung $C_6H_4<^{O}_{O}>CH\cdot CH<^{O}_{O}>C_6H_4$ (Syst. No. 3008) (MOUREU, *C. r.* **127**, 69; *Bl.* [3] **21**, 101; *A. ch.* [7] **18**, 105). Brenzcatechin vereinigt sich in alkoh. Lösung mit Pikrylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat oder Natriumhydroxyd zu Dinitrodiphenylendioxyd (s. nebenstehende Formel) (HILLYER, *Am.* **23**, 125; **28**, 361). Durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Alkoholen bei Gegenwart von Zinkchlorid können Homologe des Brenzcatechins gewonnen werden (MERCK, D. R. P. 78882; *Frdl.* **4**, 115). 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin, mit 1 Mol.-Gew. methylschwefelsaurem Kalium und 1 Mol.-Gew. KOH auf 170—180° erhitzt, liefert Guajacol (GORUP-BESANEZ, *A.* **147**, 248). Durch Methylieren von 100 g Brenzcatechin in Methylalkohol mit 75 g Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge bei —5° kann Veratrol in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1649). Reaktion mit Diphenylcarbonat s. S. 764. Beim Kochen einer Lösung von 5 Tln. Brenzcatechin in 50 Tln. Wasser mit 1 Tl. 40%iger Formaldehydlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Methylendibrenzcatechin $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (CARO, *B.* **26**, 255; vgl. SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908** II, 1022; POUGNET, *C.* **1909** I, 1508; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2787; NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81; DRABBLE, NIERENSTEIN, *Chemical Abstracts* **1907**, 1146). Brenzcatechin läßt sich durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure in Protocatechualdehyd überführen (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Das Natriumsalz des Brenzcatechins liefert mit Chlordimethyläther Brenzcatechin-bis-methoxymethyl-äther $C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1680). Verhalten von Brenzcatechin gegen Acetaldehyd: CAUSSE, *C.* **1887**, 785. Brenzcatechin liefert mit Dichloräther $C_2H_5\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ in siedendem Benzol Äthenyltribrenzcatechin $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$ (Syst. No. 604) (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 181). Das Dinatriumsalz reagiert in alkoh. Suspension mit Dichloracetaldehyddiäthylacetal bei 200° unter Bildung von Glyoxal-diäthylacetal-o-phenylenacetal $C_6H_4<^{O}_{O}>CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2742) (HESSE, *B.* **31**, 598). Brenzcatechin geht beim Erhitzen mit Aceton, Eisessig und rauchender Salzsäure in eine Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (S. 767) über (FABINYI, SZÉKY, *B.* **38**, 2307; vgl. auch CAUSSE, *C. r.* **115**, 49; *Bl.* [3] **7**, 563). Durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Benzoin und 73%iger Schwefelsäure erhält man in geringer Menge die Verbindung $C_{34}H_{22}O_2$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2688) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1039). Brenzcatechin liefert mit Arabinose in Gegenwart von starker Salzsäure eine glykosidartige Verbindung (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1361). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit $ZnCl_2$ und Ameisensäure auf 115° entsteht Trioxyaurin $[(HO)_2C_6H_3]_2C:C_6H_3(:O)\cdot OH$ (Syst. No. 854) (CARO, *B.* **26**, 255). Brenzcatechin reagiert mit Acetylchlorid in der Kälte unter Bildung von Brenzcatechindiacetat (NACHBAUR, *A.* **107**, 246). Brenzcatechin gibt mit Chloressigsäure und wäßr. Natronlauge Brenzcatechin-O-essigsäure $HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 104) und Brenzcatechin-O.O-

[Formel: Dinitrodiphenylendioxyd — $C_6H_4<^{O}_{O}>C_6H_2(NO_2)_2$]

[Formel: $C_6H_5\cdot C=C(C_6H_5)$ ... $C_6H_5\cdot C$—O O—$C\cdot C_6H_5$]

diessigsäure $C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (MAJERT, D. R. P. 87336, 87669; *Frdl.* 4, 1106, 1108; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 40, 2780). Brenzcatechin-O-essigsäure-äthylester (neben Brenzcatechin-O.O-diessigsäure-diäthylester) wurde aus dem Mononatriumsalz des Brenzcatechins und Chloressigsäureäthylester in Alkohol erhalten (MOUREU, *Bl.* [3] 21, 107; vgl. CARTER, LAWRENCE, *Soc.* 77, 1223), Brenzcatechin-O.O-diessigsäure-diäthylester aus dem Dinatriumsalz des Brenzcatechins und Chloressigsäureäthylester (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 40, 2780) oder Bromessigsäureäthylester (C., L.). Erwärmt man Brenzcatechin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 154; *B.* 26 Ref., 589) oder mit Chloracetylchlorid (D.; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 858) oder Chloressigsäureanhydrid (v. H.), so entsteht ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon. In Gegenwart von Calciumcarbonat reagiert Brenzcatechin nach v. HEYDEN (vgl. *Frdl.* 4, 1109) mit Chloracetylchlorid unter Bildung von Brenzcatechin-O-essigsäurelacton $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH_2\\O\cdot CO\end{matrix}$. Brenzcatechin kondensiert sich mit N-Methylol-chloracetamid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu Chloracetyl-dioxybenzyl-amin $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (Syst. No. 1869) (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 290). Das Dinatriumsalz des Brenzcatechins liefert mit α-Brom-fettsäure-estern neben den normalen Reaktionsprodukten $C_6H_4[O\cdot C(R)(R')\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ auch Lactone $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot C(R)(R')\\O\cdot CO\end{matrix}$, z. B. mit α-Brom-propionsäureester bei 160° Brenzcatechin-O.O-di-α-propionsäure-diäthylester und Brenzcatechin-O-α-propionsäure-lacton $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH\cdot CH_3\\O\cdot CO\end{matrix}$ (BISCHOFF, *B.* 33, 1669). Bei der Einw. von α-Brom-propionylbromid auf das Dinatriumsalz des Brenzcatechins entstehen je nach den Mengen Brenzcatechin-bis-α-brom-propionat oder Brenzcatechin-O-α-propionsäure-lacton (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 40, 2783). Das Dinatriumsalz des Brenzcatechins liefert mit Brenzcatechin-bis-α-brom-propionat (BI., FR., *B.* 40, 2783) oder mit Hydrochinon-bis-α-brom-propionat (BI., FR., *B.* 40, 2799) Brenzcatechin-O-α-propionsäure-lacton. Durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Benzoylchlorid gewinnt man Brenzcatechindibenzoat (Syst. No. 901) (NACHBAUR, *A.* 107, 247). Läßt man zu einem Gemisch von wäßr. Brenzcatechinlösung und der theoretischen Menge Benzoylchlorid Sodalösung fließen, so erhält man Brenzcatechinmonobenzoat (WITT, F. MAYER, *B.* 26, 1076). Brenzcatechin liefert mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Gemisch von Brenzcatechin-mono- und -dibenzoat (EINHORN, HOLLANDT, *A.* 301, 104). Trägt man in ein auf 140—150° erhitztes Gemisch von Phenylessigsäure und Brenzcatechin $ZnCl_2$ ein, so erhält man [3.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton (Syst. No. 779) (FINZI, *M.* 26, 1133). Eben dieses entsteht aus Phenylessigsäurechlorid und Brenzcatechin in Nitrobenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (FINZI). Durch Kondensation von Brenzcatechin mit Allozimtsäure in Eisessig mittels konz. Schwefelsäure erhält man 8-Oxy-4-phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 2514) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 958). Erhitzt man Oxalsäure-äthylester-chlorid mit dem Mononatriumsalz des Brenzcatechins in Benzol, so erhält man Brenzcatechinoxalat $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CO\\O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2763); dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen von Oxalsäurediphenylester mit Brenzcatechin auf 200—210° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 3452). Succinylchlorid reagiert mit Brenzcatechin beim Erhitzen auf 100° unter Bildung der Verbindung $(C_{10}H_8O_4)_x$ (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4075). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 140°, besser auf 180—200°, entstehen wenig Alizarin (BAEYER, CARO, *B.* 7, 972; SCHÖLLER, *B.* 21, 2503) und viel Hystazarin (LIEBERMANN, *B.* 21, 2502; SCHÖLLER, *B.* 21, 2503; L., HOHENEMSER, *B.* 35, 1778). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 140—150° entsteht Brenzcatechinphthalein (s. nebenstehende Formel) (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2196; R. MEYER, PFOTENHAUER, *B.* 40, 1442). Brenzcatechin liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 140° Protocatechusäure neben etwas Brenzcatechin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1105) (MILLER, *A.* 220, 116; vgl. PRAXMARER, *M.* 27, 1209). Durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Kaliumdicarbonat und Glycerin auf 180—210° entsteht ausschließlich Brenzcatechin-carbonsäure-(3) (PRAXMARER, *M.* 27, 1200). Behandelt man das Dinatriumsalz des Brenzcatechins unter hohem Druck mit Kohlendioxyd und erhitzt dann unter Kohlendioxyddruck im Autoklaven auf 120—140°, so erhält man Brenzcatechin-carbonsäure-(3); steigert man die Temperatur auf 210°, so entsteht 2.3-Dioxy-terephthalsäure (Syst. No. 1163) (SCHMITT, HÄHLE, *J. pr.* [2] 44, 2). Brenzcatechin setzt sich mit Diphenylcarbonat bei 200° zu Brenzcatechincarbonat um (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 3435). Läßt man 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester zu einer stark gekühlten Lösung von Brenzcatechin in Pyridin tropfen, so entsteht in geringer Menge Brenzcatechin-O-carbonsäure-äthylester neben

CO
$O<\begin{matrix}\\C\end{matrix}>C_6H_4$
HO· ⬡ ⬡ ·OH
HO· ⬡ ⬡ ·OH

Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester (EINHORN, LINDENBERG, *A.* **300**, 142). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester auf die Natriumverbindung des Brenzcatechins oder auf Brenzcatechin in Gegenwart von Calciumcarbonat wurde Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-dimethylester erhalten (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1874). Läßt man Chlorameisensäureäthylester auf Brenzcatechin in Gegenwart von festem Kaliumhydroxyd einwirken, so erhält man Brenzcatechincarbonat $C_6H_4<^{O}_{O}>CO$ (Syst. No. 2742) (BENDER, *B.* **13**, 697). Beim Behandeln von Brenzcatechin in alkal. Lösung mit Phosgen-Toluollösung entsteht Brenzcatechincarbonat (EINHORN, LINDENBERG, *A.* **300**, 141; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 72806; *Frdl.* **3**, 854). Mit Carbamidsäurechlorid reagiert Brenzcatechin in äther. Lösung unter Bildung von Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-diamid (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). Brenzcatechin gibt mit Phenylisocyanat bei 100° Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-dianilid (Syst. No. 1625) (SNAPE, *B.* **18**, 2429). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin mit 1 Mol.-Gew. Äpfelsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 8-Oxy-cumarin (Syst. No. 2511) (BIZZARRI, *G.* **15**, 34). — Durch Destillation eines Gemisches von Brenzcatechin und Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid gewinnt man (neben Brenzcatechindiacetat und Xanthon) 4-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (v. KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* **25**, 1649). Brenzcatechin liefert beim Verschmelzen mit Mandelsäure neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{28}H_{16}O_5$ (s. bei Mandelsäure, Syst. No. 1071) (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 96). Durch Verschmelzen von Brenzcatechin mit Benzilsäure erhält man das Lacton der 2.3-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2518) (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1648). Beim Erhitzen von Gallussäure mit Brenzcatechin und $ZnCl_2$ entsteht wenig 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon (NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2591). Versetzt man eine Lösung von Brenzcatechin und 2—3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure in kaltem Wasser mit Kaliumdichromatlösung und zersetzt die ausfallende Chromverbindung mit verd. Essigsäure, so entsteht ein Dioxydiphenylsulfon, das in wasserfreiem Zustande bei 164° schmilzt (Syst. No. 580a) (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2025). Ein isomeres, bei 152—153° schmelzendes Dioxydiphenylsulfon (Syst. No. 580a) entsteht beim Zusammenschmelzen von Brenzcatechin und Benzolsulfinsäure auf dem Wasserbade (HINSBERG, *B.* **36**, 112). Erhitzt man 50 g Anilin mit 59 g Brenzcatechin und 25 g $CaCl_2$ nebst wenig CO_2 im Autoklaven auf 180°, so gewinnt man o-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1832) (DENINGER, *J. pr.* [2] **50**, 89). Brenzcatechin reagiert mit Äthylendiaminhydrat bei 15-stdg. Erhitzen auf 200—210° unter Bildung von Chinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (MERZ, RIS, *B.* **20**, 1190). Analog entsteht mit o-Phenylendiamin bei 200° Phenazin (RIS, *B.* **19**, 2207). Brenzcatechin verbindet sich mit o-Aminophenol bei 270° zu Phenoxazin $C_6H_4<^{NH}_{O}>C_6H_4$ (BERNTHSEN, *B.* **20**, 942; KEHRMANN, *A.* **322**, 9). Beim Erhitzen mit o-Amino-thiophenol auf 240° entsteht Thiodiphenylamin (BERNTHSEN, *B.* **19**, 3255). Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Hippurylchlorid entsteht Brenzcatechin-monohippurat (E. FISCHER, *B.* **38**, 2927). Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine auf 75° erwärmte 50%ige Brenzcatechinlösung bilden sich 3.4(?)-Dioxy-diphenyl, wenig Brenzcatechinmonophenyläther und ein Öl, das bei der Destillation eine bei 147,5—148,5° schmelzende Verbindung liefert (NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 125). Brenzcatechin kuppelt in alkoh. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von 4-Benzolazo-brenzcatechin (Syst. No. 2126) (WITT, MAYER, *B.* **26**, 1073; vgl. W., JOHNSON, *B.* **26**, 1908 Anm. 1). Analog entsteht mit diazotierter Sulfanilsäure in konz. wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat 3.4-Dioxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 2152) (W., M.). 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz wirkt oxydierend auf Brenzcatechin (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1021). Reaktion von Brenzcatechin mit Phenylarsendichlorid s. S. 762. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Brenzcatechin und Epichlorhydrin mit etwas weniger als der berechneten Menge KOH in wäßr. Lösung auf 120° erhält man die Verbindung $C_6H_4\left(O\cdot CH_2\cdot CH<^{CH_2}_{O}\right)_2$ (Syst. No. 2380) (v. LINDEMAN, *B.* **24**, 2149). Verhalten von Brenzcatechin gegen Phthalsäureanhydrid s. S. 764. Brenzcatechin gibt mit Isatinchlorid in Benzol den Oxybenzol-indol-indigo $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO-C(OH)}_{CH=CH}>CH$ (Syst. No. 3240) (FRIEDLÄNDER, SCHULOFF, *M.* **29**, 392). Brenzcatechin kondensiert sich mit Alloxan zu einer Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3638) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 107720; *C.* **1900** I, 1113; vgl. D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

$(C_6H_5)_2C$—C_6H_2(OH)—O—CO (Lactonformel)

HO—C_6H_3(OH)—$C(OH)<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$

Physiologisches Verhalten.

Brenzcatechin ist giftig. Vgl. über physiologische Wirkung: BRIEGER, *Du Bois-Reymonds Archiv f. Anat. u. Phys., Physiol. Abt.* **1879** Spl. 62; *J. Th.* **1879**, 173, 415; COLASANTI,

MOSCATELLI, *C.* **1890** I, 404; GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 372; GIBBS, REICHERT, *Am.* **16**, 443; weitere Literatur bei KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 128; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 605.

Verwendung.

Brenzcatechin ist in der Photographie als kräftig wirkender Entwickler vorgeschlagen worden; vgl. dazu: WAGNER, *J.* **1855**, 180; EDER, Handbuch der Photographie, 3. Teil: Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine [Halle 1890], S. 128; LIESEGANG, *C.* **1898** II, 219; ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin und Wien 1921], S. 102. Es findet jedoch wenig Verwendung (A. MIETHE und O. MENTE, Lehrb. der praktischen Photographie, 3. Aufl. [Halle 1919], S. 129).

Analytisches.

Fällungsreaktionen. Brenzcatechin gibt mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung einen weißen Niederschlag des sauren Calciumsalzes, während Resorcin und Hydrochinon nicht gefällt werden (BOETTINGER, *Ch. Z.* **19**, 23). Mit neutralem Bleiacetat entsteht ein weißer, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag des Bleisalzes (ZWENGER, *A.* **37**, 332) (Unterschied von Hydrochinon). Brenzcatechin gibt mit Leimlösung sowie mit Brechweinstein keinen Niederschlag (WAGNER, *J. pr.* [1] **52**, 451; *A.* **80**, 317).

Farbenreaktionen. Eine wäßr. Brenzcatechinlösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (REINSCH, *Buchners Repertorium f. d. Pharmacie* [2] **18**, 56; *Berzelius' Jahresber.* **20**, 301; ZWENGER, *A.* **37**, 330), die auf Zusatz von Alkalien (WAGNER, *J. pr.* [1] **52**, 450; *A.* **80**, 316) oder Natriumacetat (WISLICENUS, *A.* **291**, 174) dunkelrot bis violett wird (vgl. auch JACQUEMIN, *Revue médicale de l'Est* **8**, 90; zitiert nach *J. Th.* **1877**, 89). Am besten wendet man eine Mischung von 1 Vol. offizineller Eisenchloridlösung mit 10 Vol. Wasser an und setzt später Natriumdicarbonat hinzu (EBSTEIN, MÜLLER, *Fr.* **15**, 465). Abhängigkeit der Eisenchloridreaktion vom Lösungsmittel: I. TRAUBE, *B.* **31**, 1569. Brenzcatechin gibt, in wäßr. Lösung mit ammoniakalischer Kaliumferricyanidlösung tropfenweise versetzt, grüne Färbung, mit überschüssigem Reagens gelbliche Färbung (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). Die wäßr. Lösung färbt sich bei Gegenwart von Tyrosinase und Ferrosalzen beim Schütteln mit Luft blau, dann dunkel (GONNERMANN, *C.* **1908** I, 421; II, 647). Brenzcatechin färbt sich mit Natriumhypobromitlösung zunächst hellgrün, dann tiefbraun (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1419). Gibt mit Lösungen des dreiwertigen Titans eine Gelbfärbung (empfindliche Reaktion auf Titan) (PICCARD, *B.* **42**, 4343). Farbenreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *C.* **35** II, 432. Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoh. Brenzcatechinlösung mit Natrium: KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **238**, 544. Brenzcatechin gibt mit Opiansäure in kalter konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* **20**, 874). Brenzcatechin in schwefelsaurer Lösung gibt mit einer Lösung von Alloxan in wenig konz. Schwefelsäure sogleich eine blaugrüne, auf Zusatz von wenig Wasser eine intensiv grüne Färbung (AGRESTINI, *C.* **1902** I, 631).

Quantitative Bestimmung. Man fällt eine wäßr. Lösung von Brenzcatechin mit einer konz. Bleizuckerlösung, wäscht den Niederschlag von $PbC_6H_4O_2$ 5—6mal mit Wasser, trocknet ihn dann bei 100° und wägt (DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 320). Jodometrische Bestimmung: GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1824.

Verbindung von Brenzcatechin mit Pikrinsäure.

$C_6H_6O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 122° (v. GOEDIKE, *B.* **28**, 3044; vgl. PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1739).

Salze des Brenzcatechins.

$NaC_6H_5O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Man versetzt eine 33%ige wäßr. Lösung von Brenzcatechin mit einer konz. Lösung von 2 g Ätznatron (Höchster Farbw., D. R. P. 164666; *C.* **1905** II, 1702). Weiße Prismen. — $NaC_6H_5O_2$. *B.* Durch Auflösen von 1 At.-Gew. Natrium in einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin in einer Wasserstoffatmosphäre und Abdampfen des Alkohols (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 66). Weiße Masse von krystallinischem Aussehen, nur unter Luftabschluß haltbar. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: DE F. — $Na_2C_6H_4O_2$. *B.* Analog dem Mononatriumsalz (DE F., *A. ch.* [6] **30**, 66). Farbloses, nur unter Luftabschluß unzersetzt haltbares Pulver. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: DE F. — $KC_6H_5O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Aus einer 33%igen wäßr. Lösung von 11 g Brenzcatechin und einer konz. Lösung von 2,8 g Ätzkali oder 3,45 g Kaliumcarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 164666; *C.* **1905** II, 1702). Aus 11 g Brenzcatechin und 110 ccm 45%iger Kaliumsulfitlösung (H. Farbw.). Glänzende weiße Blätter. — $Ca(C_6H_5O_2)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin und Calciumchlorid in ammoniakalischer Lösung (BOETTINGER, *Ch. Z.* **19**, 23). Nadeln.

— $PbC_6H_4O_2$. *B.* Aus Brenzcatechin und neutraler wäßr. oder alkoh. Bleiacetatlösung (ZWENGER, *A.* **37**, 332; WAGNER, *J. pr.* [1] **52**, 452; **55**, 67; *A.* **80**, 317). Weißer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $HO\cdot SbC_6H_4O_2$. *Darst.* Man löst einerseits 50 g Brenzcatechin in 200 g Wasser und sättigt die Lösung mit Kochsalz, andererseits 100 g $SbCl_3$ in 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung und neutralisiert mit Soda bei Gegenwart von überschüssigem NaCl, bis der Niederschlag eben bestehen bleibt, und filtriert alsdann; nach der Vereinigung der warmen klaren Lösungen beginnt binnen kurzem Krystallabscheidung (CAUSSE, *C. r.* **125**, 955; *A. ch.* [7] **14**, 538). Kleine farblose Krystalle. Unschmelzbar, unveränderlich an der Luft. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in den Halogenwasserstoffsäuren zu den betreffenden Salzen. Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Säurechloride und überschüssige Säureanhydride wirken zerlegend. Essigsäureanhydrid in Gegenwart von überschüssigem Eisessig liefert das Acetat. — $F\cdot SbC_6H_4O_2$. Tafelförmige Krystalle (C.). — $Cl\cdot SbC_6H_4O_2$. Krystalle. Unschmelzbar; unlöslich in den meisten Mitteln; wird durch viel Wasser dissoziiert (C.). — $Br\cdot SbC_6H_4O_2$. Ähnlich, aber leichter zersetzlich durch Wasser (C.). — $I\cdot SbC_6H_4O_2$. Farblose Krystalle. Rötet sich in der Hitze unter Zersetzung (C.). — $HO\cdot SbC_6H_4O_2 + SbOI$. Orangerot (C.). — $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot SbC_6H_4O_2$. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in neutralen Mitteln (C.). — $HO_2C\cdot CO\cdot O\cdot SbC_6H_4O_2$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser und nicht dissozierbar (C.). — $HO\cdot BiC_6H_4O_2$. Gelbes Pulver (RICHARD, *C.* **1900 II**, 629). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Methylamin-brenzcatechin $C_6H_6O_2 + CH_3\cdot NH_2$. F: 98° (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903 I**, 1058). — Dimethylamin-brenzcatechin $C_6H_6O_2 + (CH_3)_2NH$. Säulen (aus Äther). F: 115° (B. & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903 I**, 1058). — Hexamethylentetramin-brenzcatechin $C_6H_{12}N_4 + 2C_6H_6O_2$ s. Bd. I, S. 586.

Umwandlungsprodukte aus Brenzcatechin, deren Konstitution nicht feststeht.

Heptachlorjodtribrenzcatechin $C_{18}H_{10}O_6Cl_7I$. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf Brenzcatechin in Eisessig (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 527). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 252°. In Alkohol und Eisessig schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_8Cl_7I = C_{18}H_8O_6Cl_7I(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Heptachlorjodtribrenzcatechin beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 528). — Krystalle (aus heißem verd. Alkohol).

Oktachlortrijodpentabrenzcatechin $C_{30}H_{19}O_{10}Cl_8I_3$ (?). *B.* Bei Einw. von Chlorjod auf Brenzcatechin in Eisessig (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 522). — Nadeln (aus mäßig verd. Alkohol). F: 224°. Löslich in Äther, Benzol, Eisessig. Wird durch Salpetersäure in eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung (rote Nadeln aus Toluol; F: 272°) übergeführt. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ein Acetylderivat.

Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$, s. nebensteh. Formel. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Brenzcatechin mit Aceton, Eisessig und rauchender Salzsäure auf 145° (FABINYI, SZÉKY, *B.* **38**, 2307). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 314—316° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in siedendem Eisessig, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser, Benzol. Die Lösung in Alkalien ist grün. — Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$ (s. u.). Liefert mit Brom ein Tetrabromderivat.

[Formel: $HO\cdot$ / $HO\cdot$ C_6H_2 — $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$ — C_6H_2 $\cdot OH$ (?) / OH]

Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation einer alkoh. Lösung der Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,53) (FABINYI, SZÉKY, *B.* **38**, 2309). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig), die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich.

[Formel: $O:$ / $O:$ C_6H_2 — $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$ — C_6H_2 $:O$ (?) / $:O$]

Tetraacetat der Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (s. o.), $C_{29}H_{32}O_8 = C_{21}H_{20}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 174°; unlöslich in wäßr. Alkalien; wird von alkoh. Alkalien leicht verseift bezw. mit grüner Farbe verharzt (F., Sz., *B.* **38**, 2308).

Tetrabenzoat der Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (s. o.), $C_{49}H_{40}O_8 = C_{21}H_{20}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. Blättchen (aus Eisessig). F: 234° (F., Sz., *B.* **38**, 2308).

Tetrabromderivat der Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (s. o.), $C_{21}H_{20}O_4Br_4 = C_{21}H_{16}Br_4(OH)_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine Eisessiglösung der Verbindung $C_{21}H_{24}O_4$ (F., Sz., *B.* **38**, 2309). — Nadeln. F: ca. 130° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{16}O_4Br_4$.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_4Br_4 = C_{21}H_{16}Br_4({:}O)_4$ (?). *B.* Durch Oxydieren einer alkoh. Lösung der Verbindung $C_{21}H_{20}O_4Br_4$ mit rauchender Salpetersäure (F., Sz., *B.* **38**, 2310). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich.

Tetraacetat der Verbindung $C_{21}H_{20}O_4Br_4$ (S. 767), $C_{29}H_{28}O_8Br_4 = C_{21}H_{16}Br_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Blättchen (aus Eisessig). F: 240°; die alkoh. Lösung wird durch Alkalien unter Zersetzung grün gefärbt (F., Sz., *B.* **38**, 2309).

Verbindung $C_{24}H_{30}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Methyläthylketon, Eisessig und rauch. Salzsäure auf 145° (F., Sz., *B.* **38**, 2311). — Blättchen (aus Eisessig). F: 302—305° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Benzol. Die Lösung in Ätzalkalien ist grün.

HO·/HO· C_6H_2 —C(CH₃)(C₂H₅)— / —C(CH₃)(C₂H₅)— / —C(CH₃)(C₂H₅)— C_6H_2 ·OH (?) ·OH

Tetraacetat der Verbindung $C_{24}H_{30}O_4$ (s. o.), $C_{32}H_{38}O_8 = C_{24}H_{26}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Krystalle (aus Eisessig). F: 165—166°; löslich in heißem Alkohol; wird von alkoh. Natronlauge leicht verseift (F., Sz., *B.* **38**, 2311).

Verbindung $C_{27}H_{36}O_4$, s. nebenst. Formel. *B.* Entsteht in geringen Mengen durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Diäthylketon, Eisessig und rauchender Salzsäure auf 145° (F., Sz., *B.* **38**, 2311). — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol.

HO·/HO· C_6H_2 —$C(C_2H_5)_2$— / —$C(C_2H_5)_2$— / —$C(C_2H_5)_2$— C_6H_2 ·OH (?) ·OH

Verbindung $C_{16}H_{14}O_6$ oder $C_{16}H_{12}O_6$ (?), vielleicht $[(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ oder $(HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Brenzcatechin mit Chloracetylchlorid oder mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid, neben viel ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4653). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 261°. Löslich in Natronlauge mit intensiv grüner Farbe.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{10}$ (?), wahrscheinlich Tetraacetat der vorangehenden Verbindung. *B.* Entsteht neben $(CH_3\cdot CO_2)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ beim Behandeln von rohem (vgl. den vorangehenden Artikel) ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (V., *B.* **42**, 4653). — Rhombenförmige Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 253°. Unlöslich.

Verbindung $(C_{10}H_8O_4)_x$ (Polymeres Brenzcatechinsuccinat). *B.* Durch Erhitzen von Brenzcatechin und Succinylchlorid auf 80—100° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4075). — Krystalle (aus Oxalester). Schmilzt bei 184—190°, nach dem Wiedererstarren bei 190°. Schwer löslich.

Funktionelle Derivate des Brenzcatechins.

1-Oxy-2-methoxy-benzol, Brenzcatechinmonomethyläther, Guajacol $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Guajacol" abgeleiteten Namen: (Formel: Benzolring mit OH, Stellen 1–6, —O·CH₃ an 1) — *B.* Beim Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin, Ätzkali und methylschwefelsaurem Kalium im Einschlußrohr auf 170—180° (GORUP-BESANEZ, *A.* **147**, 248). Aus Brenzcatechin, Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung bei 120—130° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **9**, 142). Durch Einw. von N-Nitroso-N-methyl-harnstoff (Bd. IV, S. 85) auf Brenzcatechin in Gegenwart von Natriumhydroxyd (BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907** II, 2005). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Veratrol mit 1 Tl. Kali und 1 Tl. Alkohol auf 180—200° (MERCK, D. R. P. 78910; *Frdl.* **4**, 122; vgl. M., D. R. P. 94852; *Frdl.* **4**, 123). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Kalk (TIEMANN, *B.* **8**, 1123). Durch Verkochen der Diazoverbindung aus o-Anisidin mit Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 95339; *C.* **1898** I, 542; CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 22) oder mit Kupfersulfat (Soc. Chim. des Usines du Rhône, D. R. P. 167211; *C.* **1906** I, 721). Bei der trocknen Destillation des Guajac-Harzes unter gewöhnlichem Druck (UNVERDORBEN, *Ann. d. Physik* **8**, 402; SOBRERO, *A.* **48**, 19; PELLETIER, DEVILLE, *C. r.* **19**, 132; *A.* **52**, 403; VÖLCKEL, *A.* **89**, 349) oder im Vakuum (RICHTER, *Ar.* **244**, 97). Bei der trocknen Destillation von Lariciresinol (Syst. No. 4740) (M. BAMBERGER, VISCHNER, *M.* **21**, 564). Bei der trocknen Destillation des Holzes, findet sich daher im Buchenholzkreosot (HLASIWETZ, *A.* **106**, 362; GORUP-BESANEZ, *A.* **143**, 151; BÉHAL, CHOAY, *C. r.* **119**, 166; *Bl.* [3] **11**, 703), im Eichenholzkreosot (B., CH.), im Fichtenholzteer (NENCKI, SIEBER, *A. Pth.* **33**, 1; *C.* **1894** I, 223; STRÖM, *Ar.* **237**, 535), im Birkenholzteer (PFRENGER, *Ar.* **228**, 713) und im Espenteer (ADOLPHI, *Ar.* **232**, 328).

Darst. Man versetzt eine Lösung von 12 kg o-Anisidin in 27 kg Schwefelsäure (36° Bé.) und 24 kg Wasser mit 50 kg Eis, diazotiert mit einer absolut chlorfreien Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit in 30 kg Wasser bei höchstens 8°, läßt die so erhaltene Diazolösung im Laufe von $2^1/_2$—3 Stdn. in eine 105° heiße Lösung von 40 kg Kupfervitriol, 40 kg Ammoniumsulfat, 20 kg Natriumsulfat und 60 kg Schwefelsäure (36° Bé) in 80 kg Wasser einfließen

und destilliert noch $1-1^1/_2$ Stdn., indem man nötigenfalls Dampf einleitet, um die Temperatur auf 105° zu halten. Das Destillat — 125 Liter — wird mit 12 kg Natronlauge (36° Bé.) alkalisch gemacht und $1-1^1/_2$ Stdn. destilliert, bis kein Öl mehr übergeht; den Rückstand säuert man mit 15 kg Schwefelsäure (36° Bé.) an und destilliert das in Freiheit gesetzte Guajacol über. Ausbeute quantitativ, doch muß die Anwesenheit von metallischem Kupfer sorgfältig vermieden werden. Zur Reinigung destilliert man unter Zusatz von 0,3—0,5% Soda im Vakuum (BRÄUNLICH, in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin und Wien 1916], S. 80). Durch Kochen von diazotiertem o-Anisidin mit Schwefelsäure von mindestens 35% bei Temperaturen über 135°, indem man das Guajacol durch einen Wasserdampfstrom abtreibt (KALLE & Co., D. R. P. 95339; *C.* **1908** I, 542). — Abscheidung von Kreosol und Guajacol aus dem Kreosot in Form von Magnesiumsalzen: KUMPF, D. R. P. 87971; *Frdl.* **4**, 119; in Form der Strontiumsalze: BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 703; in Form der Bariumsalze: Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 56003; *Frdl.* **2**, 11, 562; in Form von Verbindungen mit Kaliumcarbonat: LEDERER, D. R. P. 94947; *C.* **1898** I, 540; in Form von Verbindungen mit Salzen wie Chlorcalcium, Natriumacetat: Chem. Werke BYK, D. R. P. 100418; *C.* **1899** I, 764.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Prismen. Trigonal trapezoedrisch (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **23**, 574; SAMOILOW, *Z. Kr.* **32**, 503; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 87). Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152. F: 28,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1188), 31—32° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 703). Kp_{160}: 205° (korr.) (P.). D_4^4: 1,1492; D_{15}^{15}: 1,1395; D_{40}^{40}: 1,1230 (P.); D_0^0: 1,1534; D_{15}^{15}: 1,143 (BÉ., CH., *Bl.* [3] **9**, 143); $D_{4\,vac}^{21,4}$: 1,1287 (EIJKMAN, *R.* **12**, 277). 1 ccm löst sich bei 15° in 60 ccm Wasser (MARFORI, *G.* **20**, 541). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (BÉ., CH., *Bl.* [3] **9**, 143). Guajacol löst Jod und Schwefel (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2016). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5], **10** II, 248; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 615; **32**, 51. $n_\alpha^{21,4}$: 1,53833; $n_\beta^{21,4}$: 1,55726 (EIJ.). Absorptionsspektrum: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1353. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **89**, 1240. Magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319. Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 292; vgl. HANTZSCH, *B.* **82**, 3068. Absorptionsgeschwindigkeit für NH_3: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 317.

Guajacol gibt bei der Destillation mit Bleioxyd oberhalb 140° Veratrol; zu dem gleichen Produkt führt auch die trockne Destillation von Guajacolblei oder Guajacolnatrium (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* **37**, 2150). Guajacol wird in wäßr. Lösung in Gegenwart des Enzyms Laccase in „Tetraguajacchinon" (S. 770) verwandelt (BERTRAND, *Bl.* [3] **31**, 185). Auf das Vorkommen des Guajacols im Kreosot sind folgende, mit Kreosot ausgeführte Reaktionen zurückzuführen: Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol (MARASSE, *A.* **152**, 64); beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Methyljodid und Brenzcatechin (GORUP-BESANEZ, *A.* **143**, 166; vgl. MÜLLER, *J.* **1864**, 525); auch beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Brenzcatechin (PROBST, *Z.* **1867**, 280). Guajacol wird durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 210° zu Brenzcatechin verseift (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3532; BAYER & Co., D. R. P. 70718; *Frdl.* **8**, 52). Einw. von Jod und Alkali auf Guajacol: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2320. Beim Erwärmen von Guajacol mit PCl_5 entsteht neben einem phosphorhaltigen Produkt in geringer Menge o-Chlor-anisol (FISCHLI, *B.* **11**, 1463). Läßt man PCl_5 auf Guajacol, das mit Benzol verdünnt ist, einwirken und destilliert mit Dampf, so erhält man Guajacolphosphat $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$ (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 35). Guajacol liefert in alkoh. Lösung mit Eisessig und Kaliumnitrit bei 0° 4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther (Syst. No. 771) (PFOB, *M.* **18**, 469). Dieselbe Verbindung entsteht als Natriumsalz bei der Einw. von Äthylnitrit auf Guajacol in methylalkoholischer Natriummethylatlösung (RUPE, *B.* **30**, 2444). Beim Nitrieren von Guajacol in Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht 3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **89**, 2725). Mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 0° wird 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther erhalten (KOMPPA, *C.* **1898** II, 1169; COUSIN, *C.* **1899** I, 877). Bei der Sulfurierung von Guajacol mit konz. Schwefelsäure zwischen 0° und 140° entstehen 1-Oxy-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) und 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) in ungefähr gleichen Mengen (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 188506; *C.* **1907** II, 1467; PAUL, *B.* **39**, 2777; RISING, *B.* **39**, 3686); erhitzt man nach der Sulfurierung mehrere Stunden auf 135—140°, so erhält man nur 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (PAUL, *B.* **39**, 4093). Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf die äquimolekulare Menge Guajacol in Chloroformlösung unterhalb 0° entsteht zunächst Guajacolschwefelsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$, die innerhalb weniger Minuten in Guajacolsulfonsäure übergeht (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **29**, 1228).

Beim Kochen von Guajacol in verd. alkal. Lösung mit Chloroform entstehen Vanillin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2021); in alkoh. Lösung entsteht dabei fast ausschließlich Vanillin (TRAUB, D. R. P. 80195; *Frdl.* **4**, 1287). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Guajacol in Gegenwart von Natronlauge

entsteht Vanillinalkohol (MANASSE, *B.* **27**, 2409; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 95). Kondensation von Guajacol mit Formaldehyd bei Gegenwart von wenig Salzsäure: SPIEGEL, D. R. P. 120556; *C.* **1901** I, 1166. Guajacol liefert mit Formaldehyd und Piperidin N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3036) (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 266). Beim Erhitzen von Guajacol mit Tiglinaldehyd, Kreosol und Salzsäure in Essigsäure entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH[C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 598) (DOEBNER, *C.* **1897** I, 168). Veresterung des Guajacols mit den höheren Fettsäuren: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 70483, 71446; *Frdl.* **3**, 855, 856. Umsetzung des Natriumsalzes des Guajacols mit α-Brom-fettsäure-estern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1392. Guajacol kondensiert sich in Eisessiglösung in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur mit Mesoxalsäureester zu [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-tartronsäure-ester, mit α.β-Dioxo-buttersäure-ester zu [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-acetylglykolsäureester, mit Benzoylglyoxylsäure-ester zu [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzoylglykolsäure-ester; in der Hitze reagieren zwei Mol.-Gew. Guajacol, so daß mit Mesoxalsäuredimethylester z. B. Bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester entsteht (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 905).

Physiologisches Verhalten. Guajacol riecht angenehm aromatisch. Im Munde erzeugt Guajacol ähnlich dem Phenol Brennen und in konz. Lösung heftige Reizung der Schleimhäute, Erbrechen und Durchfall; nach der Resorption ist es weniger giftig als Phenol und erniedrigt bei rascher Resorption, z. B. nach subcutaner Einführung, die Körperwärme (H. H. MEYER und R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin-Wien 1921], S. 591). Über Resorption und Ausscheidung des Guajacols durch den Tierkörper vgl.: ESCHLE, *C.* **1898** I, 762; FONZES-DIACON, *C.* **1896** I, 901; KNAPP, SUTER, *A. Pth.* **50**, 335. Weitere Angaben über physiologische Wirkung s. in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 612.

Verwendung. Guajacol findet ausgedehnte Anwendung in der Medizin, da es tuberkulöse Prozesse günstig beeinflußt und antiseptisch wirkt; vgl. dazu H. H. MEYER und R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin-Wien 1921], S. 591. Über Derivate des Guajacols, welche zur therapeutischen Verwendung vorgeschlagen worden sind, vgl. S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 552 ff. Über therapeutisch verwertbare Verbindungen von Guajacol mit Eiweißstoffen vgl. FEHRLIN, D. R. P. 162656; *C.* **1905** II, 1061.

Reaktionen. Guajacol färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid grün (DRAGENDORFF, *Ar.* **233**, 616), in alkoh. Lösung mit Spuren Eisenchlorid blau und smaragdgrün, mit mehr Eisenchlorid sofort grün (GORUP-BESANEZ, *A.* **147**, 248; D.); auf Zusatz von Ammoniak und Natriumcarbonat erfolgt Umschlag in Rotviolett (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2016). Guajacol färbt alkoh. Goldchlorid- und Platinchloridlösungen tiefblau, später grün (GARBOWSKI, *B.* **36**, 1220). Die wäßr. Lösung des Guajacols liefert mit 1—2%iger Chromsäure eine bräunliche Farbe und Fällung (GUÉRIN, *C.* **1903** I, 635). 1—2%ige Jodsäurelösung färbt die wäßr. Lösung braun und scheidet einen kermesroten Niederschlag ab (GUÉ.). Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420. Weitere Reaktionen des Guajacols: MARFORI, *G.* **20**, 542; DRAGENDORFF, *Ar.* **233**, 616.

Verbindung von Guajacol mit Pikrinsäure $C_7H_8O_2+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. F: 60° (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 306), 86° (v. GOEDIKE, *B.* **26**, 3044), 90° (ADOLPHI, *Ar.* **232**, 328). Erstarrungspunkt: 86,6° (korr.) (PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1743). Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln (DI B.). Zerfällt sehr leicht in die Komponenten (DI B.).

Salze des Guajacols. $KC_7H_7O_2+C_7H_8O_2+H_2O$. Prismen (aus absol. Alkohol). Löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Äther. Löst sich unter Zersetzung in Wasser (GORUP-BESANEZ, *A.* **143**, 149). — Cersalz. Vgl. darüber Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 214762; *C.* **1909** II 1511. — Bleisalz. Flockiger Niederschlag. Löslich in Alkohol (SOBRERO, *A.* **48**, 27; VÖLCKEL, *A.* **89**, 356). Liefert bei der trocknen Destillation Veratrol (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* **37**, 2151).

„Tetraguajacchinon" $C_{28}H_{24}O_8 = \begin{matrix} O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O \\ O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Einw. von Laccase auf eine wäßr. Lösung von Guajacol bei gleichzeitigem Einleiten von Luft (BERTRAND, *C. r.* **137**, 1270; *Bl.* [3] **31**, 167). — Dunkelpurpurrote Krystalle mit schwach grünem Metallglanz. F: 135—140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Eisessig. Löslich in Laugen mit rotbrauner Farbe, die rasch in Grün und dann langsam in schmutziges Gelb übergeht; weniger leicht löslich in Ammoniak mit beständig rotbrauner Farbe. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig in der Kälte leicht zu „Tetraguajachydrochinon" reduziert.

„Tetraguajachydrochinon" $C_{28}H_{26}O_8 = [HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O-]_2$ (?). *B.* Aus „Tetraguajacchinon" (s. o.) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte

(BERTRAND, *C. r.* 137, 1271; *Bl.* [3] 31, 187). — Weiße Flocken. F: 115—120°. — Geht an der Luft, namentlich in alkal. Lösung, wieder in „Tetraguajacchinon" über.

„Tetraguajachydrochinon-dimethyläther" $C_{30}H_{30}O_8$ = [$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O-$]$_2$(?). *B.* Aus „Tetraguajachydrochinon", Methyljodid und Natriumäthylat bei 100° (BERTRAND, *Bl.* [3] 31, 189). — Niederschlag von der Farbe des Mangansulfids. F: 80°.

„Tetraguajachydrochinon-diacetat" $C_{32}H_{30}O_{10}$ = [$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O-$]$_2$(?). *B.* Aus „Tetraguajachydrochinon" und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (BERTRAND, *C. r.* 137, 1272; *Bl.* [3] 31, 189). — F: 155—160°.

1.2-Dimethoxy-benzol, Brenzcatechindimethyläther, Veratrol $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Glühen von Veratrumsäure mit Baryt (MERCK, *A.* 108, 60; KOELLE, *A.* 159, 243). Aus Guajacolkalium und Methyljodid (MARASSE, *A.* 152, 74). Bei der Destillation des Guajacols mit PbO oberhalb 140°, ebenso bei der Destillation von Guajacolblei oder Guajacolnatrium (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* 37, 2150). Durch Erhitzen von Guajacolkohlensäuremethylester (EINHORN, *B.* 42, 2237). — *Darst.* 100 g Brenzcatechin in 200 ccm Methylalkohol werden mit 75 g Dimethylsulfat auf —5° abgekühlt und schnell mit einer Lösung von 150 g KOH in 350 ccm Wasser versetzt, alsdann wird verdünnt und ausgeäthert; Ausbeute: 95% der Theorie (PERKIN jun., WEIZMANN, *Soc.* 89, 1649). — F: +15° (MERCK). Erstarrungspunkt: 21,3° (VERMEULEN, *R.* 25, 24). Kp: 205—206° (MA.); Kp_{760}: 207,1° (korr.) (PERKIN sen., *Soc.* 69, 1240). D_4^4: 1,1004; D_{15}^{15}: 1,0914; D_{25}^{25}: 1,0842 (PE. sen., *Soc.* 69, 1188); D^{15}: 1,086 (ME.); $D_{4\,vac}^{21,2}$: 1,0811 (EIJKMAN, *R.* 12, 277). Kryoskopisches Verhalten in Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 55. Mol. Gefrierpunktsdepression: 63,8 (PATERNÒ, *R. A. L.* [5] 4 II, 305). $n_\alpha^{21,2}$: 1,52870; $n_\beta^{21,2}$: 1,54681 (E.). Magnetische Rotation: PE. sen., *Soc.* 69, 1240. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 323. — Einw. von Benzoylnitrat: FRANCIS, *B.* 39, 3802. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Veratrol mit 1 Tl. Kali und 1 Tl. Alkohol auf 180—200° entsteht Guajacol (MERCK, D. R. P. 78910; *Frdl.* 4, 122; vgl. M., D. R. P. 94852; *Frdl.* 4, 123). Veratrol liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ 3.4-Dioxy-benzophenon (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 1021). Gibt bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit Veratroylchlorid 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, mit Anisoylchlorid 3.4.4'-Trimethoxy-benzophenon (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 39, 4027), mit Cumarilsäurechlorid 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-cumaron (ZWAYER, v. K., *B.* 41, 1340). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_8H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Tafeln. F: 56—57° (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* 37, 2150).

1-Oxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechinmonoäthyläther, Guäthol $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation von diäthylätherprotocatechusaurem Calcium (HEINISCH, *M.* 15, 237). Aus Brenzcatechindiäthyläther durch Verseifung mit alkoh. Alkali (MERCK, D. R. P. 92651; *Frdl.* 4, 123) oder mit $AlCl_3$ in Benzol (MERCK, D. R. P. 94852; *Frdl.* 4, 123). — *Darst.* Durch Verkochen der Diazolösung aus o-Phenetidin mit Schwefelsäure bei 135—140° (KALLE & Co., D. R. P. 97012; *C.* 1898 II, 521). — F: 27—28° (M.), 28—29° (K. & Co.). Kp: 214—216° (M.), 217° (K. & Co.). — Verbindungen des Guäthols mit Eiweißstoffen: FEHRLIN, D. R. P. 162656; *C.* 1905 II, 1061.

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechinmethyläthyläther, Guajacoläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Guajacol, alkoh. Kalilauge und Äthyljodid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2018). Bei 7-tägigem Erhitzen von Guajacolkohlensäure-äthylester, neben Guajacol und Guajacolcarbonat (EINHORN, *B.* 42, 2238). — Kp: 207—209° (EIN.). $D_{4\,vac}^{17,4}$: 1,0505 (EIJKMAN, *R.* 12, 277). $n_\alpha^{17,4}$: 1,52077; $n_\beta^{17,4}$: 1,53763 (EIJK.).

1-Methoxy-2-[β-brom-äthoxy]-benzol, Brenzcatechin-methyläther-[β-bromäthyl]-äther $C_9H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Guajacol, alkoh. Kalilauge und überschüssigem Äthylenbromid (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] 6 II, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°. Löslich in den gewöhnlichen Mitteln. Flüchtig mit Wasserdampf.

1.2-Diäthoxy-benzol, Brenzcatechindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Diäthylätherprotocatechusäure mit Kalk (KOELLE, *A.* 159, 246). Durch Einw. von Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf Brenzcatechin (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 152) oder Guäthol (WISINGER, *M.* 21, 1008). — F: 43—45° (H., Z.; W.).

Brenzcatechinmonopropyläther $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp: 223° bis 226° (MERCK, D. R. P. 92651; *Frdl.* 4, 123).

Brenzcatechinmethylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 3-Methoxy-4-propyloxy-benzoesäure mit Baryt (CAHOURS, *C. r.* 84, 1196). — Flüssig. Kp: 240—245°.

Brenzcatechin-methyläther-[γ-brom-propyl]-äther $C_{10}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Trimethylenbromid, Guajacol und Natrium (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Öl. Kp_{11}: 151—152°.

Brenzcatechinmonobutyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 231—234° (MERCK, D. R. P. 92651; *Frdl.* **4**, 123).

Brenzcatechin-methyläther-[ε-brom-amyl]-äther $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. Öl. Kp_8: 174° (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861).

Brenzcatechinmonoisoamyläther $C_{11}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Kp: 245—248° (MERCK, D. R. P. 92651, 94852; *Frdl.* **4**, 123).

Brenzcatechinmethylcetyläther $C_{23}H_{40}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. Nadeln. F: 54°; $D_{4\,vac.}^{78,4}$: 0,8749; $n_\alpha^{78,4}$: 1,46121; $n_\beta^{78,4}$: 1,47209 (EIJKMAN, *R.* **12**, 277).

Brenzcatechinmethylallyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Guajacol, alkoh. Kali und Allyljodid (MARFORI, *Annali di Chimica e di Farmacologia* [6] **12**, 115; *J.* **1890**, 1196). — Flüssig. Kp_{378}: ca. 215° Löslich in Alkohol und Äther. 1 ccm löst sich in 1000 ccm Wasser.

Brenzcatechinmonophenyläther, 2-Oxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Brenzcatechin in geringer Menge (NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 127). Bei 1-stdg. Kochen der Benzollösung des 2-Methoxy-diphenyläthers mit $AlCl_3$ (ULLMANN, STEIN, *B.* **39**, 623). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Petroläther); Tafeln (aus Ligroin). F: 105—106° (N., M., C.), 107° (U., ST.). Flüchtig mit Wasserdampf (N., M., C.; U., ST.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Äther (U., ST.), in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig (N., M., C.), schwer in Petroläther und heißem Wasser (N., M., C.; U., ST.). Die kalte gesättigte Lösung in Wasser enthält im Liter 0,11 g (N., M., C.).

Brenzcatechinmethylphenyläther, 2-Methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-diphenyläther in Methylalkohol beim Erhitzen mit KOH und Methyljodid (NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 127). Beim Erhitzen von Guajacol, Brombenzol und Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupfer auf 220—230° (ULLMANN, STEIN, *B.* **38**, 2212; **39**, 623). Beim Erhitzen von Phenol, o-Brom-anisol, Ätzkali und etwas Kupfer auf 190—215° (U., ST., *B.* **39**, 623). — Sechsseitige Krystalle (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 77° (N., M., C.), 79° (U., ST.). Kp: 288° (U., ST.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (U., ST.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol und Alkohol (U., ST.).

Brenzcatechin-methyläther-[2-nitro-phenyl]-äther, 2'-Nitro-2-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Brom-nitrobenzol mit Guajacolkalium in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 949). — Hellgelbe Nadeln. F: 55°. Kp_{10}: 213°.

Brenzcatechin-methyläther-[4-nitro-phenyl]-äther, 4'-Nitro-2-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von p-Brom-nitrobenzol und Guajacolkalium auf 140—150° (B., *Bl.* [3] **17**, 949). — Gelbe Nadeln. F: 103,5—104°. Kp_{10}: 216°.

Brenzcatechin-methyläther-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2'.4'.6'-Trinitro-2-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_9O_8N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Guajacolkalium (B., *Bl.* [3] **17**, 949). — Gelbe Nadeln. F: 117—118°.

Brenzcatechindiphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus o-Dibrom-benzol, 12 g Phenol und 5 g Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupferpulver bei 220—240° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 96). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

Brenzcatechindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin, Kali, Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 378). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 61°.

Brenzcatechin-methyläther-[α-phenyl-vinyl]-äther, α-[2-Methoxy-phenoxy]-styrol $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus β-[2-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure (Syst. No. 1081) beim Erhitzen (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1181). — F: 43° bis 44°. Kp_{15}: 183°.

Brenzcatechin-methyläther-[β-phenoxy-äthyl]-äther, Äthylenglykol-phenyl-äther-[2-methoxy-phenyl]-äther $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenolnatrium und Brenzcatechin-methyläther-[β-brom-äthyl]-äther (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°.

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-phenyl]-äther $C_{16}H_{18}O_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Guajacol, alkoh. Kalilauge und Äthylenbromid (MARFORI, *Annali di Chimica e di Farmacologia* [6] **12**, 118; *J.* **1890**, 1197; DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 33; MERCK, D. R. P. 83148; *Frdl.* 4, 1116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (GATTERMANN, *A.* **357**, 381), 138—139° (ME.), 130° (DI B.), 125° (MA.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (DI B.). Leicht löslich in Alkohol (ME.) und Äther (MA.), schwer in Wasser (ME.).

Propylenglykol-bis-[2-methoxy-phenyl]-äther $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (MARFORI, *Annali di Chimica e di Farmacologia* [6] **12**, 120; *J.* **1890**, 1197). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-phenyl]-äther $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH_2$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 111° (GATTERMANN, *A.* **357**, 381), 113° bis 114° (MARFORI, *Annali di Chimica e di Farmacologia* [6] **12**, 118; *J.* **1890**, 1197). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (M.).

Brenzcatechin-mono-[2-oxy-phenyl]-äther, Bis-[2-oxy-phenyl]-äther, 2.2'-Dioxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_3 = (HO \cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-diphenyläther (s. u.) und $AlCl_3$ in Benzol (ULLMANN, STEIN, *B.* **39**, 624). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 121°. Löslich in Alkohol, Benzol und siedendem Ligroin.

Bis-[2-methoxy-phenyl]-äther, 2.2'-Dimethoxy-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Guajacol mit Kali, o-Brom-anisol (S. 197) und etwas Kupferpulver auf 180—190° (ULLMANN, STEIN, *B.* **39**, 624). — Blättchen (aus Ligroin). F: 78°. Kp: 330—331°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Ligroin.

Glycerin-mono-[2-methoxy-phenyl]-äther („Oresol") $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$. Vgl. darüber *C.* **1902** II, 1146. Verhalten im Organismus: KNAPP, SUTER, *A. Pth.* **50**, 341.

Formaldehyd-methyl-[2-methoxy-phenyl]-acetal, Brenzcatechin-methyläther-methoxymethyl-äther $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O.CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethyläther auf die wäßr. Lösung von Guajacolkalium (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{14}: 122°; Kp_{769}: 233°.

Formaldehyd-bis-[2-methoxy-phenyl]-acetal, Methylen-bis-[2-methoxy-phenyl]-äther, Methylendiguajacol $C_{15}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH_2$. *B.* Aus Guajacol, Methylenjodid und methylalkoh. Kali bei 40—50° (MARFORI. *Annali di Chimica e di Farmacologia* [6] **12**, 117; *J.* **1890**, 1197). Aus Methylenchlorid und Guajacolnatrium bei 150° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 950). — Tafeln (aus Äther). F: 83—84° (M.), 79° (B.). Kp_{10}: 217° (B.). Unlöslich in Ligroin (B.) und Wasser (M.), sonst leicht löslich (M.; B.).

Brenzcatechin-bis-methoxymethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethyläther auf Brenzcatechinnatrium in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{18}: 144—145°.

Brenzcatechinmethylenäther $C_7H_6O_2 = C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ s. Syst. No. 2672.

2-Oxy-phenoxyacetaldehyd $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Diäthylacetals (s. u.) oder des Anhydrohalbacetals $C_6H_4{<}^{O \cdot CH_2}_{O \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2695) mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, *C. r.* **126**, 1657; *Bl.* [3] **21**, 297; *A. ch.* [7] **18**, 119). — Öl. Kp_9: 139°. Zersetzt sich oberhalb 225°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; löslich in Alkalien. Gibt eine krystallinische Bisulfitverbindung. $FeCl_3$ gibt keine Färbung.

2-Oxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* 1 Mol.-Gew. Mononatriumbrenzcatechin wird mit 1 Mol.-Gew. Chloracetal in Gegenwart von Alkohol auf 175° erhitzt (MOUREU, *C. r.* **126**, 1656; *A. ch.* [7] **18**, 118). — Schweres Öl, welches sich bei der Destillation im Vakuum zersetzt. — Beim Erhitzen auf 210—215° entsteht 2-Äthoxy-benzo-1.4-dioxan $C_6H_4{<}^{O \cdot CH_2}_{O \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2695).

o-Phenylen-bis-oxyacetaldehyd-bis-diäthylacetal $C_{18}H_{30}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Chloracetal auf Mononatriumbrenz-

catechin (MOUREU, *C. r.* **126**, 1658; *A. ch.* [7] **18**, 122). — Ölige Flüssigkeit. Kp_9: 195—197°. D^0: 1,061.

2-Oxy-phenoxyaceton $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Chloraceton und Mononatriumbrenzcatechin in Benzol werden auf dem Wasserbad erhitzt (M., *C. r.* **129**, 433; *Bl.* [3] **21**, 291; *A. ch.* [7] **18**, 122). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Kp_{46}: 169—170°. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Reduziert $AgNO_3$ unter Spiegelbildung. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 76—77° (M., *C. r.* **129**, 434; *A. ch.* [7] **18**, 125).

[2-Methoxy-phenyl]-d-glykosid, Guajacol-d-glykosid $C_{13}H_{18}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Ring: CH—O—CH). *B.* Bei 3-tägigem Aufbewahren einer Lösung von trocknem Guajacolkalium und β-Acetochlor-d-glykose in absol. Alkohol (MICHAEL, *Am.* **6**, 339). — Nadeln (aus Wasser). F: 156,5—157°. Schmeckt sehr bitter. Mäßig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther. — Wird durch Kalilauge und noch leichter durch verdünnte Säuren in Glykose und Guajacol zerlegt.

Brenzcatechin-methyläther-acetat, Guajacolacetat $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Bezeichnung „Eucol": *C.* **1907 I**, 1449. — *B.* Aus Guajacol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2020). — *Darst.* Zu einem Gemisch von 120 g Guajacol und 110 g Essigsäureanhydrid fügt man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, gibt nach dem Erkalten etwas $CaCO_3$ hinzu, filtriert und fraktioniert (FREYSS, *C.* **1899 I**, 835). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 235—240° (T., K.; BISCARO, *Bolletino Chimico Farmaceutico* **46**, 53; *C.* **1907 I**, 745); Kp_{738}: 239—241° (F.). Kp_{120}: 175° (BI.); Kp_{50}: 143° (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 427); Kp_{13}: 123—124° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 737). D: 1,138 (BI.); D^0: 1,156 (BÉ.). Mischbar mit Alkohol und Äther (BI.). — Liefert bei der Nitrierung mit Eisessig + Salpetersäure [bei Wasserbadtemperatur (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 2257; **39**, 4232)] 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat (MELDOLA, *P. Ch. S.* No. 167; COUSIN, *C.* **1899 I**, 877; R., CR.), in der Kälte 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1331; R., CR., *B.* **36**, 2257). Überführung in Sulfonsäuren: WENDT, LEHMANN, D. R. P. 94078; *Frdl.* **4**, 1115. — Therapeutische Wirksamkeit: BISCARO.

Brenzcatechin-methyläther-chloracetat $C_9H_9O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Guajacol, Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 161; *B.* **29** Ref., 589) in Pyridinlösung (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900 I**, 270; E., HÜTZ, *Ar.* **240**, 636). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (D.), 58—60° (E.; E., H.). Kp: 258—259° (D.).

Brenzcatechin-phenyläther-acetat, 2-Acetoxy-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-diphenyläther und Acetylchlorid (NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 127). — Öl. Kp: 358—360°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Acetoxy-phenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = OHC\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_9: 141°. Zersetzt sich oberhalb 200° (MOUREU, *C. r.* **126**, 1657; *A. ch.* [7] **19**, 121).

2-Acetoxy-phenoxyaceton $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Dicker Sirup. Kp_{19}: 176—180° (MOUREU, *C. r.* **129**, 434; *A. ch.* [7] **19**, 124).

Brenzcatechindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin und Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (NACHBAUR, *A.* **107**, 246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4652 Anm.), 63,5° (SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 1756). Unlöslich in Wasser (N.).

Brenzcatechin-methyläther-[α-brom-propionat] $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und Guajacol in siedendem Benzol (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3852). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 153°.

Brenzcatechin-bis-[α-brom-propionat] $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dinatriumbrenzcatechin und 2 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure-bromid in Benzol (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2783). — Blättchen. F: 62°. Kp_{15}: 227° Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

Brenzcatechin-methyläther-[α-brom-butyrat] $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. Öl. Kp_{15}: 159° (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3852).

Brenzcatechin-äthyläther-butyrat $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Kp: 260° (MERCK, *C.* **1899 I**, 706).

Brenzcatechin-bis-[α-brom-butyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 75—76°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heißem Alkohol (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2785).

Brenzcatechin-methyläther-[α-brom-isobutyrat] $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. Öl. Kp_{12}: 149,5° (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3852).

Brenzcatechin-bis-[α-brom-isobutyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4[O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2]_2$. Kp_{20}: 195—200° (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2786).

Brenzcatechin-methyläther-[α-brom-isovalerianat] $C_{12}H_{15}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Ligroin). F: 69°; Kp_{12}: 165—165,3°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3853).

Brenzcatechin-äthyläther-isovalerianat $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp: 262° (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

Brenzcatechin-bis-[α-brom-isovalerianat] $C_{16}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_4[O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Kp_{20}: 220—225° (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2786).

Oxalsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{14}O_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Guajacol, Oxalsäure und $POCl_3$ bei 75° (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3449). — Nadeln. F: 127°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, heißem Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, kaltem Alkohol, Eisessig.

Oxalsäure-o-phenylenester, Brenzcatechinoxalat $C_8H_4O_4 = C_6H_4\langle{O\cdot CO \atop O\cdot CO}$ s. Syst. No. 2763.

Bernsteinsäure-mono-[2-methoxy-phenyl]-ester, saurer Bernsteinsäureester des Guajacols $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Guajacolnatrium in Benzol; man zersetzt das Natriumsalz mit 10%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Äther (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 666; WELLCOME, D. R. P. 111297; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 75° (SCH.; W.).

Bernsteinsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{18}H_{18}O_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Guajacol, Bernsteinsäure und $POCl_3$ (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4083). — Nadeln. F: 135°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Eisessig und Benzol, sehr leicht in Aceton, Chloroform, Toluol.

Polymeres Brenzcatechinsuccinat $(C_{10}H_8O_4)_x$ s. S. 768.

Kohlensäure-äthylester-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechin-O-carbonsäure-äthylester, Brenzcatechinmonokohlensäure-äthylester $C_9H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Brenzcatechincarbonat mit Alkohol (EINHORN, *A.* **300**, 140; Höchster Farbw., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). In geringer Menge durch Zutröpfeln von Chlorameisensäureester zu Brenzcatechin in Pyridin, neben Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester (E.). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 58° (E.; Höchster Farbw.). Aus der Lösung in Alkalilauge durch Säuren unverändert wieder ausfällbar (E.). — Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Brenzcatechincarbonat (E.).

Brenzcatechinmonokohlensäure-isoamylester $C_{12}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Brenzcatechincarbonat beim Kochen mit Isoamylalkohol (EINHORN, *A.* **300**, 142; Höchster Farbw. D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Blättchen (aus Ligroin). F: 53°.

Brenzcatechinmonokohlensäure-diäthylamid $C_{11}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brenzcatechincarbonat und Diäthylamin (E., *A.* **300**, 145; H. F., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Prismen (aus Alkohol oder aus Äther-Ligroin). Monoklin prismatisch (FELS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 88). F: 78° (E.; H. F.).

Äthylendiamin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_6N_2 = [HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Brenzcatechincarbonat in alkoh. Suspension durch Zusatz von Äthylendiamin (E.; H. F.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165,5°.

Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid, Hydrazinmonocarbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_7H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Als Hauptprodukt aus 5 g Brenzcatechincarbonat und 1,9 g Hydrazin in Alkohol; gleichzeitig gebildeter Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-oxy-phenyl]-ester wird aus der entstandenen Krystallmasse mit Alkohol ausgekocht (EINHORN, *A.* **300**, 136, 148; Höchster Farbw., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110; EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°; erstarrt bei etwa 184° und schmilzt wieder bei noch höherer Temperatur unter Gasentwicklung (EI., Es.). — Reduziert Silbernitrat in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen (E.). Setzt sich bei mehrtägigem Stehen mit Eisessig oder kurzem Erwärmen damit im Wasser-

hade zu Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-oxy-phenyl]-ester und Hydrazin um (El., Es.). Reagiert in verd. alkoh. Lösung nur mit Aldehyden, bei Anwendung von Kondensationsmitteln (Eisessig, $ZnCl_2$) jedoch auch mit bestimmten Methylarylketonen, z. B. mit Acetophenon und Methyl-p-tolyl-keton (El., Es.).

Acetylverbindung $C_9H_{10}O_4N_2$. *B.* Aus Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid mit Essigsäureanhydrid in Äther (E., *A.* **300**, 149). — Krystallinisches Pulver (aus wenig heißem Wasser). F: 180°. Löslich in Alkalien.

Brenzcatechinmonokohlensäure-äthylidenhydrazid $C_9H_{10}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid und frisch bereitetem Acetaldehyd in Alkohol (E., *A.* **300**, 151). — Körnige Masse. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 125°. Fällt aus der alkal. Lösung mit Salzsäure nicht mehr aus und entwickelt hierbei Aldehydgeruch.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_6N_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid aus 2,8 g Hydrazin und 15 g Brenzcatechincarbonat (E., *A.* **300**, 148; Höchster Farbw., D. R. P. 02535; *Frdl.* **4**, 1110). — Farblose Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 207°.

Brenzcatechin-methyläther-O-carbonsäure-methylester, Guajacolkohlensäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von 4 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol auf eine Lösung von 50 g Guajacolcarbonat (s. u.) in 100 ccm Methylalkohol und 200 ccm Äther (Morel, *Bl.* [3] **19**, 891). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 255—260° (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852); Kp: 240°; Kp_{60}: 165°. D^0: 1,196 (M., *Bl.* [3] **19**, 891). $n_D^{15,7}$: 1,51736 (M., *Bl.* [3] **21**, 823). — Gibt bei 28-stdg. Erhitzen Veratrol (Einhorn, *B.* **42**, 2237).

Brenzcatechin-methyläther-O-carbonsäure-äthylester, Guajacolkohlensäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vanillenartig riechende Flüssigkeit. Kp: 265—270° (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852), 261° (Einhorn, *B.* **42**, 2238); Kp_{50}: 175—180°; Kp_{30}: 145° (Morel, *Bl.* [3] **19**, 892). D^0: 1,150; D^{20}: 1,123 (M., *Bl.* [3] **19**, 892). $n_D^{15,7}$: 1,50297 (M., *Bl.* [3] **21**, 823). — Gibt bei 7-tägigem Erhitzen Guajacolcarbonat (v. H., D. R. P. 99057; *Frdl.* **5**, 720), Brenzcatechinmethyläthyläther und Guajacol (E.).

Guajacolkohlensäure-propylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{90}: 201—202°; D^0: 1,116 (M., *Bl.* [3] **19**, 892). $n_D^{15,7}$: 1,49872 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Guajacolkohlensäure-isobutylester $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{50-60}: 195—210°; D^0: 1,092 (M., *Bl.* [3] **19**, 802). $n_D^{15,7}$: 1,46781 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Guajacolkohlensäure-isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Kp_{60}: 200—210°; D^0: 1,081 (M., *Bl.* [3] **19**, 893). $n_D^{15,7}$: 1,47087 (M., *Bl.* [3], **21**, 823).

Guajacolkohlensäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. F: 82° (M., *Bl.* [3] **21**, 825).

Guajacolkohlensäure-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 98° (M., *Bl.* [3] **21**, 825).

Guajacolkohlensäure-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 99° (M., *Bl.* [3] **21**, 825).

Guajacolkohlensäure-benzylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. $n_D^{15,7}$: 1,49265 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolcarbonat (Duotal) $C_{15}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Aus Guajacol in alkal. Lösung und Phosgen (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850; Béhal, Choay, *Bl.* [3] **11**, 704). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester mit 1 oder besser 2 Mol.-Gew. Guajacol bezw. einem Alkalisalz desselben (v. H., D. R. P. 99057; *C.* **1898** II, 1190). F: 85° (v. H., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850), 86° (B., Ch.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (Morel, *Bl.* [3] **19**, 890). — Einw. von Alkoholen und Alkoholaten: M. — Verhalten im Organismus: Eschle, *C.* **1896** I, 762; Knapp, Suter, *A. Pth.* **50**, 338. — Findet therapeutische Verwendung bei tuberkulösen Prozessen. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 255.

Guajacolkohlensäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{14}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Guajacolkohlensäurechlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol (Einhorn, *B.* **42**, 2237). — Gibt beim Destillieren im Vakuum Brenzcatechinmethyläther-diäthylaminoäthyl-äther.

Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolkohlensäurechlorid $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Aus Guajacolnatrium in wäßr. Lösung und Phosgen

in Toluol (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 728). Aus Guajacol durch Einw. auf das Additionsprodukt aus Antipyrin und Phosgen (BAYER & Co., D. R. P. 117624; *C.* **1901** I, 428). — Öl. Kp_{25}: 112° (BAR., M.; BAY. & Co.). Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Phosgen und Guajacolcarbonat (BAR., M.).

Carbamidsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolkohlensäure-amid $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und Guajacol (GATTERMANN, *A.* **244**, 44). Durch folgeweise Behandlung von Guajacol mit Phosgen und Ammoniak (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (v. H.), 127° (G.).

N.N-Diäthyl-carbamidsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolkohlensäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylcarbamidsäurechlorid und Guajacol (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 691). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp: 299—300°. Unlöslich in Wasser.

N.N-Dipropyl-carbamidsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolkohlensäure-dipropylamid $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\text{-}N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Guajacolcarbonat und 2 Mol.-Gew. Dipropylamin im Einschlußrohr bei 170° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 21). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 196°.

N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff und Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 343). — F: 154° bis 155°.

Kohlensäure-bis-[2-äthoxy-phenyl]-ester, Guätholcarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die mit der äquivalenten Menge NaOH versetzte Lösung von Guäthol (S. 771) bis zur neutralen Reaktion (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 72806; *Frdl.* **3**, 854). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

Kohlensäure-bis-[2-propyloxy-phenyl]-ester $C_{19}H_{22}O_5 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. F: 60° (v. H.).

Kohlensäure-bis-[2-isopropyloxy-phenyl]-ester $C_{19}H_{22}O_5 = [(CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O]_2CO$. F: 49° (v. H.).

Kohlensäure-bis-[2-butyloxy-phenyl]-ester $C_{21}H_{26}O_5 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. F: 48° (v. H.).

Kohlensäure-bis-[2-isobutyloxy-phenyl]-ester $C_{21}H_{26}O_5 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O]_2CO$. F: 51° (v. H.).

Kohlensäure-bis-[2-isoamyloxy-phenyl]-ester $C_{23}H_{30}O_5 = (C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. F: 60° (v. H.).

Brenzcatechincarbonat $C_7H_4O_3 = C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CO$ s. Syst. No. 2742.

Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-dimethylester, Brenzcatechindikohlensäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin, Chlorameisensäure-methylester und $CaCO_3$ (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 41°.

Brenzcatechin-O.O-dicarbonsäure-diamid, Brenzcatechindikohlensäure-diamid $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und Brenzcatechin (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

N.N'-Diacetyl-Derivat $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin und Acetylisocyanat (BILLETER, *B.* **36**, 3217). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in warmem Alkohol, heißem Wasser. Löslich in Natronlauge.

Brenzcatechin-O-essigsäure, 2-Oxy-phenoxyessigsäure, Brenzcatechinmonoglykolsäure $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus wasserhaltiger Brenzcatechinmethyläther-O-essigsäure durch Überleiten von Bromwasserstoff oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (LEDERER, D. R. P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin in alkal. Lösung (MAJERT, D. R. P. 87336; *Frdl.* **4**, 1106; MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 104; *A. ch.* [7] **18**, 111; vgl. auch MA., D. R. P. 87668; *Frdl.* **4**, 1107), neben Brenzcatechin-O.O-diessigsäure (MOU., *Bl.* [3] **21**, 108; *A. ch.* [7] **18**, 116; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2780). Zur Trennung von Brenzcatechin-O.O-diessigsäure unterwirft man die rohe Säure der Destillation für sich oder mit überhitzem Wasserdampf und kocht das übergegangene Lacton mit Wasser (TOBIAS, D. R. P. 89593; *Frdl.* **4**, 1108). Aus Brenzcatechin-O.O-diessigsäure durch Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Wasser oder Alkalilauge auf 160—170° (MA., D. R. P. 87669; *Frdl.* **4**, 1108). Durch Kochen von Glyoxal-bis-phenylenacetal $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CH\cdot CH{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4$ mit verd. Schwefel-

säure, neben Brenzcatechin (Moureu, *C. r.* **127**, 276; *Bl.* [3] **21**, 102; *A. ch.* [7] **16**, 107). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Äther). Krystallographisches: Freundler, *A. ch.* [7] **18**, 114. F: 130—131° (Mou., *A. ch.* [7] **18**, 111), 131° (Ma., D. R. P. 87336; *Frdl.* **4**, 1106), 133° (B., F.). Ist mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig (Ludewig, *J. pr.* [2] **61**, 348). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem, schwer in kaltem Wasser und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und Chloroform (Lu.). — Liefert beim Destillieren Brenzcatechin-O-essigsäure-lacton $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2742) (Ma., D. R. P. 87336; *Frdl.* **4**, 1107). Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen (Mou., *A. ch.* [7] **18**, 109). Wird erst bei 200° durch Kalilauge gespalten unter Bildung von Brenzcatechin (Lu.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkali verschwindet (Mou., *A. ch.* [7] **16**, 108; Lu.). — Schmeckt bittersalzig (Lu.). — Salze: $NH_4C_8H_7O_4$. Schmilzt bei 186° unter Übergang in Brenzcatechin-O-essigsäure-amid; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol (Lu.). — $NaC_8H_7O_4 + H_2O$. Kryställchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich über 300°; im Handel als Guajacetin (Lu.). — $KC_8H_7O_4$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (Lu.). — $Ca(C_8H_7O_4)_2$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (Lu.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (Lu.). — $PbC_8H_6O_4$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (Lu.).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in der Wärme (Ludewig, *J. pr.* [2] **61**, 352). — Hygroskopisches Öl, das aus feuchten organischen Mitteln in langen Nadeln mit 1 H_2O krystallisiert. F: 59°. Verliert das Wasser über H_2SO_4.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Ludewig, *J. pr.* [2] **61**, 353). Aus der Mononatriumverbindung des Brenzcatechins mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester in alkoh. Lösung beim Erhitzen (Carter, Lawrence, *Soc.* **77**, 1223). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 53° (Lu.). Kp_{30}: 155—156° (C., La.). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Brenzcatechin-O-essigsäure-lacton (Lu.). — $FeCl_3$ gibt eine grüne Färbung (Lu.).

Amid $C_8H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Brenzcatechin-O-essigsäure (Lu., *J. pr.* [2] **61**, 355). Durch Behandlung des entsprechenden Methylesters mit alkoh. Ammoniak (Lu.). Durch Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung von Brenzcatechin-O-essigsäure-lacton (Lu.). — Krystallisiert aus verd. Alkohol in derben Prismen mit 1 H_2O. F: 108° (wasserhaltig); 130° (wasserfrei).

Brenzcatechin-methyläther-O-essigsäure, 2-Methoxy-phenoxyessigsäure, Guajacolglykolsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Chloressigsäure mit 1 Mol.-Gew. Guajacol $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade und versetzt mit $20^0/_0$iger Natronlauge (Cutolo, *G.* **24** I, 63). Aus Guajacolnatrium und Chloressigsäure (Bayer & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—116° (B. & Co.), 120° (C.), 121° (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2804). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol (C.; Au., H.) und Äther, weniger in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin (Au., H.). — Entwickelt mit konz. Schwefelsäure von 100—110° ab CO (Bistrzycki, v. Siemiradzki, *B.* **39**, 56). — $AgC_9H_9O_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C.). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (C.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Guajacol, Natrium und Chloressigester in Alkohol (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2804). — Öl. Kp_{21}: 175—179°.

Amid $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Ester und Ammoniak (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2804; v. Walther, *J. pr.* [2] **65**, 480). Aus Guajacolkalium (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108342; *C.* **1900** I, 1177) oder Guajacolnatrium (v. W.) und Chloracetamid. — Nadeln. F: 138° (Au., H.; v. W.), 137—139° (Akt.-Ges. f. An.). Schwach bitter schmeckend (Akt.-Ges. f. An.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Akt.-Ges. f. An.), kaltem Benzol und Ligroin (Au.; H.).

Oxymethylamid $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Amid (s. o.), Formaldehyd und wäßr. Kaliumcarbonatlösung (Einhorn, D. R. P. 157355; *C.* **1905** I, 57). — Nadeln (aus Benzol). F: 80°.

Brenzcatechin-acetat-O-essigsäure, 2-Acetoxy-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure durch Kochen mit Acetylchlorid (Ludewig, *J. pr.* [2] **61**, 354). — Nädelchen (aus Benzol). F: 110°. — Zersetzt sich beim Sieden in Essigsäure und Brenzcatechin-O-essigsäure-lacton. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ nicht.

Brenzcatechin-O.O-diessigsäure, Brenzcatechindiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Brenzcatechin-O-essigsäure aus Brenzcatechin und 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 104, 108; *A. ch.* [7] **16**, 116). Am besten aus 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin, 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 5 Mol.-Gew. Natronlauge (ebenfalls neben Brenzcatechin-O-essigsäure) (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2780). Der Diäthylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Brenzcatechins und Chloressigsäureester (B., F.) oder Bromessigsäureester; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1223). — Krystalle (aus Wasser). F: 172—174° (M.), 177—178° (B., F.), 178° (C., L.). Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin (B., F.). — $KC_{10}H_9O_6$. Na'eln (aus Wasser). F: 263° (C., L.). — $BaC_{10}H_8O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (C., L.).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{22}: 230—232° (C., L., *Soc.* **77**, 1223); Kp_{20}: 221° bis 224° (B., F., *B.* **40**, 2781).

Dichlorid $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot COCl)_2$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechin-O.O-diessigsäure mit Thionylchlorid (B., F., *B.* **40**, 2781). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 49—50°. Kp_{41}: 213°. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform.

Diamid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin-O.O-diessigsäure-diäthylester und konz. Ammoniak (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1224). Aus Brenzcatechin und Chloracetamid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat und Natriumjodid (EINHORN, GÖTTLER, *A.* **361**, 148). — Nadeln (aus Wasser). F: 203° (C., L.; E., G.).

Bis-oxymethylamid $C_{12}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Formaldehydlösung und dem Diamid (s. o.) in Gegenwart von K_2CO_3 (E., G., *A.* **361**, 148). — Kugelige Krystallaggregate. F: 136—137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol.

Brenzcatechin-methyläther-methoxyacetat $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und Methoxyessigsäure in Benzol und Pyridin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 171790; *C.* **1906** II, 478). — Öl. Kp_{10}: 170° bis 171° (B. & Co.). Bezeichnung „Monotal“: ZERNIK, *C.* **1906** I, 1202.

Brenzcatechin-methyläther-äthoxyacetat $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthoxyessigsäurehalogeniden auf Guajacol in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 171790; *C.* **1906** II, 478). — Öl. Kp_{10}: 150°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Brenzcatechin-methyläther-phenoxyacetat $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure, Guajacol und $POCl_3$ (BAYER & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). — Blättchen. F: 56—57°.

Brenzcatechin-methyläther-o-kresoxyacetat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 81—82° (B. & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114).

Brenzcatechin-methyläther-p-kresoxyacetat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Benzin). F: 82—83° (B. & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114).

Brenzcatechin-methyläther-[2-methoxy-phenoxyacetat], 2-Methoxy-phenyl-ätherglykolsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nädelchen. F: 80° (B. & Co., D. R. P. 85490; *Frdl.* **4**, 1114). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Brenzcatechin-äthyläther-äthoxyacetat $C_{12}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Brenzcatechinmonoäthyläther mit Äthoxyessigsäurechlorid in alkal. Lösung (B. & Co., D. R. P. 171790; *C.* **1906** II, 478). — Öl. Kp_{10}: 170°.

Brenzcatechin-methyläther-O-α-propionsäure, α-[2-Methoxy-phenoxy]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1393). — Nädelchen (aus Äther-Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Salzsäure löst orangefarben, heiße Salpetersäure färbt rot.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Guajacolnatrium und α-Brom-propionsäureester bei 160° (B., *B.* **33**, 1393). — Nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit. Kp_{740}: 272—277°.

Brenzcatechin-O.O-di-α-propionsäure $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht als Gemisch zweier Stereoisomeren bei der Verseifung des Diäthylesters (S. 780) (B., *B.* **33**, 1671). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—141°. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser trennbar in schwer lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 167—168° und leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 145,5—146°. — Bei der Destillation entstehen α-Oxypropionsäure und das Brenzcatechin-O-α-propionsäure-anhydrid.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Brenzcatechinnatrium und α-Brom-propionsäureester bei 160° (B., *B.* **33**, 1671). — Gelbes, gewürzig riechendes Öl. Kp_6: 201°.

Brenzcatechin-methyläther-[α-[2-methoxy-phenoxy]-propionat], 2-Methoxy-phenyläthermilchsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester und Guajacolnatrium in siedendem Xylol (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3853). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64°. Kp_{15}: 226° (korr.).

Brenzcatechin-methyläther-[α-acetoxy-propionat], α-Acetoxy-propionsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetylmilchsäurechlorid mit Guajacol (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3973). — Säulen (aus Äther, Chloroform oder Benzol). F: 71°. Kp_{13}: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. Riecht thymolartig.

Brenzcatechin-methyläther-O-α-buttersäure, α-[2-Methoxy-phenoxy]-buttersäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 75° bis 76° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1395).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_5$. Gewürzig riechendes Öl. Kp_{744}: 274—276° (B., *B.* **33**, 1395).

Brenzcatechin-O.O-di-α-buttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. Öl (B., *B.* **33**, 1674). — Geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\\O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}>O$ über.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Öl. Siedet unter 744 mm Druck zwischen 290° und 330°, unter 13 mm Druck zwischen 195° und 225° (B., *B.* **33**, 1674).

Brenzcatechin-methyläther-[α-[2-methoxy-phenoxy]-butyrat], α-[2-Methoxy-phenoxy]-buttersäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-[2-methoxy-phenyl]-ester und Guajacolnatrium in siedendem Xylol (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3853). — Sehr zähflüssiges, farbloses Öl. Kp_{15}: 231° (korr.).

Brenzcatechin-methyläther-O-α-isobuttersäure-äthylester, α-[2-Methoxy-phenoxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gewürzig riechendes Öl. Kp: 272—273° (B., *B.* **33**, 1395).

Brenzcatechin-O.O-di-α-isobuttersäure-diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Öl. Kp_{27}: 197°. Gibt bei der Destillation eine ölige Säure, die sich beim Erhitzen anhydrisiert (B., *B.* **33**, 1675).

Brenzcatechin-methyläther-[α-[2-methoxy-phenoxy]-isobutyrat], α-[2-Methoxy-phenoxy]-isobuttersäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zähflüssiges farbloses Öl. Kp_{15}: 221° (korr.) (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3853).

Brenzcatechin-methyläther-O-α-isovaleriansäure, α-[2-Methoxy-phenoxy]-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Nädelchen (aus Ligroin und Äther). F: 98—98,5° (B., *B.* **33**, 1396).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. Nach Zwiebeln riechendes Öl. Siedet unter 751 mm Druck zwischen 275° und 285° (B., *B.* **33**, 1396).

Brenzcatechin-O.O-di-α-isovaleriansäure-diäthylester $C_{20}H_{30}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Gelbes Öl. Kp_{48}: 210—215° (B., *B.* **33**, 1676).

Brenzcatechin-methyläther-[α-[2-methoxy-phenoxy]-isovalerianat], α-[2-Methoxy-phenoxy]-isovaleriansäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{19}H_{22}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Zähflüssiges farbloses Öl. Kp_{15}: 230° (korr.) (BISCHOFF, WIELOWIEYSKI, *B.* **39**, 3854).

Brenzcatechin-methyläther-O-malonsäurediäthylester, 2-Methoxy-phenoxy-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Guajacolnatrium und Chlormalonsäureester bei 100° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1396). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 205°.

Brenzcatechin-methyläther-O-fumarsäure, 2-Methoxy-phenoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Diäthylester und alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 421). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 138° (Gasentwicklung). — Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 251° (Nadeln).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäurediäthylester zu einer heißen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in überschüssigem Guajacol (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 421). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 212—213°.

Brenzcatechin-methyläther-[β-diäthylamino-äthyl]-äther $C_{13}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Guajacolkohlensäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester im Vakuum (EINHORN, *B.* **42**, 2237).

Brenzcatechin-methyläther-[ε-dimethylamino-amyl]-äther $C_{14}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Brenzcatechin-methyläther-[ε-brom-amyl]-äther (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907 II**, 861). — Salzsaures Salz. Krystalle. F: 144—145°. Leicht löslich in Wasser.

Brenzcatechin-methyläther-diäthylaminoacetat, Diäthylaminoessigsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{13}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Brenzcatechin-methyläther-chloracetat (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900 I**, 270; E., HÜTZ, *Ar.* **240**, 637). — Gelbes dickflüssiges Öl. — $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$ (Gujasanol). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 184—186° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (E., H.). — $C_{13}H_{19}O_3N + HBr$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol + Äther). F: 208° (E., H.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Blättchen (aus Alkohol). F: 97—99° (E., H.). — Platindoppelsalz. Rotgelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 195—196° (E., H.).

Brenzcatechin-methyläther-diisobutylaminoacetat, Diisobutylaminoessigsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{17}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Farbloses Öl (E., D. R. P. 105346; *C.* **1900 I**, 270; E., H., *Ar.* **240**, 638). — $C_{17}H_{27}O_3N + HI$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 145° (E.; E., H.). — Golddoppelsalz. Gelbe Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 137,5° (E., H.). — Platindoppelsalz. Gelbe Prismen aus Alkohol). F: 174° (E., H.).

Brenzcatechinsulfit, o-Phenylensulfit $C_6H_4O_3S = C_6H_4<\frac{O}{O}>SO$. s. Syst. No. 2952.

Schwefelsäure-mono-[2-oxy-phenyl]-ester, 2-Oxy-phenylschwefelsäure, Brenzcatechinmonoschwefelsäure $C_6H_6O_5S = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben dem in Alkohol unlöslichen Kaliumsalz der o-Phenylendischwefelsäure $C_6H_4(O \cdot SO_3H)_2$ beim Versetzen einer Lösung von Brenzcatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* **11**, 1913). — $KC_6H_5O_5S$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-phenyl]-ester, 2-Methoxy-phenylschwefelsäure, Guajacolschwefelsäure $C_7H_8O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man läßt in eine durch Kochsalz und Eis gekühlte Lösung von Guajacol in Chloroform die äquimolekulare Menge Chlorsulfonsäure einlaufen, gießt die Reaktionsflüssigkeit sofort in Wasser und sättigt die Lösung mit Baryt (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **29**, 1228). Das Kaliumsalz entsteht durch Schütteln von Guajacolkalium mit Kaliumpyrosulfat und Kalilauge (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2019). — Die freie Säure lagert sich rasch in Guajacolsulfonsäure um (L., P.). — $KC_7H_7O_5S$. Nadeln. Zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft und beim Erhitzen auf 100° (T. K.).

Methylester $C_8H_{10}O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylschwefelsäurechlorid und Guajacol in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1113). — Öl. Kp: 208°.

Äthylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl. Kp: 200° (geringe Zers.); flüchtig mit Wasserdampf (B. & Co., D. R. P. 73165; *Frdl.* **3**, 865).

Isobutylester $C_{11}H_{16}O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 210° (Zers.) (B. & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1113).

o-Phenylendischwefelsäure, Brenzcatechindischwefelsäure $C_6H_6O_8S_2 = C_6H_4(O \cdot SO_3H)_2$. Vgl. dazu den Artikel Brenzcatechinmonoschwefelsäure.

Phosphorigsäure-tris-[2-methoxy-phenyl]-ester, Tris-[2-methoxy-phenyl]-phosphit, Guajacolphosphit $C_{21}H_{21}O_6P = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$. *B.* Aus Phosphortri-

chlorid und Guajacolnatrium unter Kühlung in alkoh. Suspension (BALLARD, *C.* **1897** II, 49; D. R. P. 95578; *C.* **1898** I, 811). — Weißes krystallinisches Pulver. F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Glycerin und fetten Ölen, sehr wenig in Wasser, Benzin und Aceton.

Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid $C_6H_4O_2ClP = C_6H_4<^O_O>PCl$, s. Syst. No. 4720.

Triphenylendiphosphit $C_{18}H_{12}O_6P_2 = C_6H_4(O \cdot P<^O_O>C_6H_4)_2$ s. Syst. No. 4720.

Phosphorsäure-mono-[2-oxy-phenyl]-ester, Mono-[2-oxy-phenyl]-phosphorsäure, Brenzcatechinmonophosphorsäure $C_6H_7O_5P = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Brenzcatechin wird mit P_2O_5 erhitzt (GENVRESSE, *C. r.* **127**, 523). — Nadeln. F: 139°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Phosphorsäure-mono-[2-methoxy-phenyl]-ester, Mono-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure, Guajacolphosphorsäure $C_7H_9O_5P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 2-Methoxy-phenylphosphorsäure-dichlorid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$ mit Wasser (AUGER, DUPUIS, *C. r.* **146**, 1152). Durch Verseifen von Phosphorsäure-tris-[2-methoxy-phenyl]-ester mit alkoh. Natronlauge neben Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester (AU., D.). — Zerfließliche Nadeln. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol. — $Na_2C_7H_7O_5P + 2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $CuC_7H_7O_5P$. Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser. — Saures Calciumsalz. Nadeln. Löslich in Wasser. — $CaC_7H_7O_5P$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester, Bis-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure $C_{14}H_{15}O_6P = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot OH$. *B.* Durch Hydrolyse des Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester-chlorids mit Wasser (AUGER, DUPUIS, *C. r.* **146**, 1152). Durch Einw. von $POCl_3$ auf 2 Mol.-Gew. Guajacol in der Kälte in Benzol bei Gegenwart von Pyridin und Zersetzung der resultierenden Pyridinverbindung des Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester-chlorids mit Natronlauge (AU., D.). Durch Verseifen des Phosphorsäure-tris-[2-methoxy-phenyl]-esters mit der äquimolekularen Menge alkoh. Natronlauge, neben Mono-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure (AU., D.). — Farblose Tafeln. F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Unlöslich in konz. Salzsäure. — $NaC_{14}H_{14}O_6P + H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{14}H_{14}O_6P)_2 + 3H_2O$. Grüne Nadeln. Löslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_{14}O_6P)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phosphorsäure-tris-[2-methoxy-phenyl]-ester, Tris-[2-methoxy-phenyl]-phosphat, Guajacolphosphat $C_{21}H_{21}O_7P = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus Guajacol und PCl_5 in Benzollösung mit darauffolgender Einw. von Wasserdampf (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 35). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 91°.

Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester-chlorid, Bis-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure-chlorid $C_{14}H_{14}O_5ClP = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2POCl$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Guajacol mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 200° (AUGER, DUPUIS, *C. r.* **146**, 1152). — Farbloses, dickes Öl. Kp_{15}: 258°. — Wird durch Wasser langsam zu Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester hydrolysiert.

Phosphorsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester-dichlorid, 2-Methoxy-phenylphosphorsäure-dichlorid $C_7H_7O_3Cl_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Guajacol und $POCl_3$ (AUGER, DUPUIS, *C. r.* **146**, 1152). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 178—180°. — Wird durch Wasser leicht zu Mono-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure hydrolysiert.

Phosphorsäure-tris-[2-äthoxy-phenyl]-ester, Tris-[2-äthoxy-phenyl]-phosphat $C_{24}H_{27}O_7P = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. Farblose Krystalle. F: 131—132°; löslich in Alkohol (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

Phosphorsäure-o-phenylenester-chlorid $C_6H_4O_3PCl = C_6H_4<^O_O>PO \cdot Cl$ s. Syst. No. 4720.

Triphenylendiphosphat $C_{18}H_{12}O_8P_2 = C_6H_4(O \cdot PO<^O_O>C_6H_4)_2$ s. Syst. No. 4720.

Brenzcatechin-methyläther-kakodylat, Guajacolkakodylat („Kakodyliakol") $C_9H_{13}O_3As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot As(CH_3)_2O$. Weiß, krystallinisch. Enthält ca. 1 Mol. Krystallwasser. Löslich in Alkohol, Wasser, Glycerin. Wird schon durch kaltes Wasser gespalten (BARBARY, REBEC; vgl. ASTRUC, MURCO, *C.* **1901** I, 227).

Substitutionsprodukte des Brenzcatechins.

4-Chlor-brenzcatechin $C_6H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 222). Durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf o-Benzochinon in Chloroform (JACKSON, KOCH, *Am.* **28**, 28). Aus 5-Chlor-2-oxy-benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 488). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 80—81° (P.), 84—85° (J., K.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther (P.; J., K.). — $PhC_6H_5O_2Cl$ (J., K.).

4-Chlor-brenzcatechin-1 oder 2-methyläther, 4 oder 5-Chlor-guajacol $C_7H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229). — Erstarrt nicht bei —18°. $Kp_{752,7}$: 239—241,5°.

4-Chlor-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Chlor-veratrol $C_8H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrol und SO_2Cl_2 (P., O., *G.* **28** I, 232). Aus Chlorguajacol (s. o.) oder 4-Chlor-brenzcatechin durch Ätherifizierung (P., O.). — $Kp_{755,3}$: 242,4°.

3.5-Dichlor-brenzcatechin $C_6H_4O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 488). — Prismen. F: 83—84°. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Die wäßr. Lösung reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und gibt mit $FeCl_3$ eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von $NaHCO_3$ violett wird.

4.5-Dichlor-brenzcatechin $C_6H_4O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen SO_2Cl_2 und 4-Chlor-brenzcatechin oder aus Brenzcatechin durch 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 222). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106°. — Liefert mit PCl_5 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol.

4.5-Dichlor-brenzcatechin-1-methyläther, 4.5-Dichlor-guajacol $C_7H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und SO_2Cl_2 oder aus 4.5-Dichlor-brenzcatechin durch Methylierung (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71—72°. Siedet zwischen 260° und 270°.

4.5-Dichlor-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dichlor-veratrol $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrol und SO_2Cl_2 (P., O., *G.* **28** I, 232). Aus 4.5-Dichlorguajacol durch Methylierung (P., O.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 85,5—86,5°.

3.4.5-Trichlor-brenzcatechin $C_6H_3O_2Cl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. COUSIN, *A. ch.* [7] **29**, 90. — Hydrat $C_6H_3O_2Cl_3 + H_2O$. *B.* Beim Hinzugehen einer Lösung von Chlor in Essigsäure zur essigsauren Lösung von Brenzcatechin (COUSIN, *Bl.* [3] **13**, 719; *A. ch.* [7] **13**, 483). Prismen (aus Essigsäure). F: 104—105° (C.), 115° (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 526). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 $^1/_2$ Mol.-Gew. Krystallwasser (C.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (C.). Eisenchlorid färbt seine Lösungen grün (C.). Überschüssiges Chlor führt in Tetrachlorbrenzcatechin über (C.). — Hydrat $C_6H_3O_2Cl_3 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Entsteht aus obigem Hydrat im Vakuum über Schwefelsäure (C.). Prismen (aus Benzol). F: 134—135° (C.; J., B.). Kann durch Erwärmen nicht ohne Zersetzung entwässert werden (C.).

3.4.5-Trichlor-brenzcatechin-1 oder 2-methyläther, Trichlorguajacol von Peratoner, Ortoleva $C_7H_5O_2Cl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 230). — Nadeln (aus Petroläther). F: 107—108°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

3.4.5-Trichlor-brenzcatechin-1 oder 2-methyläther, Trichlorguajacol von Cousin $C_7H_5O_2Cl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CH_3$. Unbestimmt, ob identisch mit der Verbindung von PERATONER, ORTOLEVA (s. o.). — *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Guajacol in Chloroform (C., *C. r.* **127**, 759; *A. ch.* [7] **29**, 60). — Nadeln. F: 114—115°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (C., *C. r.* **127**, 759; *A. ch.* [7] **29**, 60). Flüchtig mit Wasserdampf (C., *A. ch.* [7] **29**, 60). — Geht durch Einw. von Salpetersäure in die Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$ (s. u.) über (C., *C. r.* **131**, 53; *A. ch.* [7] **29**, 67). Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (C., *A. ch.* [7] **29**, 60).

Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5 = O \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)\text{-}C_6HCl_2(OH) \cdot O$ oder $O \cdot C_6HCl_2(O \cdot CH_3) \cdot C_6Cl_3(OH) \cdot O$ (?). *B.* Auf allmählichen Zusatz von 10 ccm Salpetersäure zu einer Lösung von 10 g Trichlorguacol vom Schmelzpunkt 114—115° in 50 ccm Eisessig (COUSIN, *C. r.* **131**, 53; *A. ch.* [7] **29**, 67). — Orangerote Nadeln oder Blättchen. F: 158° bis 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Krystallisiert aus Benzol in orangeroten Prismen der Zusammensetzung $2C_{13}H_5O_4Cl_5 + C_6H_6$. — Liefert bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl. Geht in alkoh. Lösung durch Einw. von SO_2 leicht in einen Pentachlor-dibrenzcatechin-monomethyläther (Syst. No. 597) über. Enthält der Methoxylbestimmung zufolge 1 $O \cdot CH_3$.

3.4.5-Trichlor-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.5-Trichlor-veratrol $C_8H_7O_2Cl_3 = C_6HCl_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-brenzcatechin oder aus Trichlorguajacol vom Schmelzpunkt 114—115° durch Methylierung (COUSIN, *C. r.* **127**, 759; *A. ch.* [7] **29**, 61). Nadeln. F: 68—69° (C., *C. r.* **127**, 759; *A. ch.* [7] **29**, 62). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leicht in Benzol (C., *C. r.* **127**, 759).

Tetrachlorbrenzcatechin $C_6H_2O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Brenzcatechin (ZINCKE, *B.* **20**, 1779; Z., KÜSTER, *B.* **21**, 2723). — *Darst.* Durch Behandeln von Hexachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.4)-oder-(4.5) (Syst. No. 668), gelöst in Eisessig, mit $SnCl_2$ (Z., K., *B.* **21**, 2729; vgl. Z., *A.* **296**, 135 ff., Z., MAYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7). — Krystallisiert wasserfrei aus heißem verd. Alkohol oder aus Benzin (Z., K.), mit $1H_2O$ aus verd. Essigsäure (JACKSON, BOSWELL, *Am.* **35**, 529). Wird bei 110° wasserfrei (J., B.). Krystallisiert aus Eisessig mit Krystall-Eisessig (Z., K.). Schmilzt wasserfrei bei 193—194° (J., B.), 194—195° (Z., K.). Schwer löslich in Benzin (Z., K.). — Wird durch Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäure zu Tetrachlor-o-chinon oxydiert (Z.; Z., K.).

Tetrachlorbrenzcatechin-monomethyläther, Tetrachlorguajacol $C_7H_4O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorveratrol mit überschüssiger konz. Schwefelsäure (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 185—186° (B.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Tetrachlor-o-chinon (COUSIN, *C. r.* **129**, 967; *A. ch.* [7] **29**, 79).

Tetrachlorbrenzcatechin-dimethyläther, Tetrachlorveratrol $C_8H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 Tl. Veratrol in 1 Tl. Kohlenstofftetrachlorid, zuletzt in der Wärme (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). Neben eso-Dichlor-3-nitro-veratrol (S. 790) bei der Chlorierung von 3-Nitro-veratrol in Eisessig-Schwefelsäure (COUSIN, *C. r.* **135**, 969; *A. ch.* [7] **29**, 87). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (B.; C.). Siedet im Vakuum bei 180—200° (B.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Tetrachlor-o-chinon (C., *C. r.* **129**, 967; *A. ch.* [7] **29**, 81).

Tetrachlorbrenzcatechin-diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 190° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **21**, 2729).

„Hexachlorbrenzcatechin" $C_6O_2Cl_6$ s. Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5), Syst. No. 668.

3-Brom-brenzcatechin-1-methyläther, 3-Brom-guajacol $C_7H_7O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure mit Kalk auf 300° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 792). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 63°.

4-Brom-brenzcatechin $C_6H_5O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 489). — Prismen (aus Petroläther). F: 86—87°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Die wäßr. Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung, die auf Zusatz von $NaHCO_3$ in violett umschlägt.

4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Brom-guajacol $C_7H_7O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromierung von Guajacol in der Kälte (HOFFMANN-LA ROCHE & Cie., D. R. P. 105052; *C.* **1899** II, 1079) in natriumacetathaltigem Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 791). — Nadeln. F: 45—46° (H.-LA R.). Kp_{60}: 180—182° (ROB.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (H.-LA R.). — Liefert beim Nitrieren 5-Brom-3-nitro-brenzcatechin-1-methyläther (R.). Bei der Kalischmelze entsteht 1.4-Dioxy-2-methoxy-benzol (H.-LA R.). Beim Erhitzen mit Kaliumsulfit oder Kaliumdisulfit in wäßr. Lösung auf 200° erhält man 1-Oxy-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (H.-LA R.), Brenzcatechin und Brenzcatechinsulfonsäure (H.-LA R., Privatmitt.).

4-Brom-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-veratrol $C_8H_9O_2Br = C_6H_3Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther durch Behandlung mit Kupfer und Bromwasserstoffsäure (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 649; *C. r.* **122**, 477). Beim Einleiten von bromhaltiger Luft in eine essigsaure Lösung (1:5) von Veratrol (GASPARI, *G.* **26** II, 230; *R. A. L.* [5] **5** I, 396; vgl. M., *Bl.* [3] **17**, 114). — Flüssig. Kp: 254,5—256° (G.), 250—254° (M.).

4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther-1-methoxymethyl-äther $C_9H_{11}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther und Chlordimethyläther in Gegenwart von Alkali (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{12}: 149,5—150°.

x-Brom-brenzcatechin-O-essigsäure, eso-Brom-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_7O_4Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure durch 1 Mol.-

Gew. Brom in Äther (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 370). — Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2\text{-}CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 48° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 371).

3.5-Dibrom-brenzcatechin $C_6H_4O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 4.6-Dibrom-2-amino-phenol durch Verkochen in Gegenwart von Kupferpulver (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 492). Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 489). — Krystalle. F: 58—60° (C.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (C.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung (C.).

Diacetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3.5-Dibrom-brenzcatechin (C., *A. ch.* [7] **13**, 495). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol und in Äther.

3.4- oder 4.5-Dibrom-brenzcatechin $C_6H_4O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\text{-}OH$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 4 At.-Gew. Brom in Eisessig in eine abgekühlte Lösung von Brenzcatechin in Eisessig (COUSIN, *Bl.* [3] **13**, 720; *A. ch.* [7] **13**, 487). — Prismen (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 92—93° (C.), ca. 120° (Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 207544; *C.* **1909** I, 1283). Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in heißem Wasser (C.).

Monomethyläther, 3.4- oder 4.5- oder 5.6-Dibrom-guajacol $C_7H_6O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Guajacol in Chloroformlösung (COUSIN, *C. r.* **127**, 759; *A. ch.* [7] **29**, 63). — F: 94—95°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Methylierung den bei 91° schmelzenden Dimethyläther (C.). Liefert mit wäßr. Formaldehydlösung und Ammoniak ein gelbes Kondensationsprodukt, welches mit Mineralsäuren und Alkalien langsam Formaldehyd abspaltet (HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 200064; *C.* **1908** II, 359).

Dimethyläther, 3.4- oder 4.5-Dibrom-veratrol $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Veratrol (MERCK, *A.* **108**, 61) in alkoh. Lösung (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2018) oder (neben einer isomeren Verbindung) in Tetrachlorkohlenstofflösung (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). Durch Methylierung des 3.4- oder 4.5-Dibrom-brenzcatechins (s. o.) (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 489) oder seines Monomethyläthers (s. o.) (C., *A. ch.* [7] **29**, 64). — Prismen (aus Alkohol). F: 91° (C.), 92° (M.), 92—93° (B.; T., K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther (M.), Benzol und Ligroin (T., K.).

Diacetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4- oder 4.5-Dibrom-brenzcatechin (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

x.x-Dibrom-brenzcatechin-dimethyläther, eso-Dibrom-veratrol $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. Möglicherweise identisch mit dem Dibromveratrol des vorletzten Artikels. — *B.* Durch Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom auf eine heiße wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Veratrumsäure, neben 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure (MATSMOTO, *B.* **11**, 137; vgl. TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2018). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 83—84°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

x.x-Dibrom-brenzcatechin-O-essigsäure, eso-Dibrom-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_6O_4Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kalilauge (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 373). — Nadeln (aus Wasser). F: 154°. Löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Geht bei 180° in Dibrombrenzcatechin-O-essigsäure-lacton über. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine blaue Färbung. — Die Alkalisalze lösen sich leicht, die Erdalkalisalze schwerer in Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt 2 Mol.-Gew. Brom zu 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin-O-essigsäure in Chloroform und nimmt den Verdunstungsrückstand in Alkohol auf (L., *J. pr.* [2] **61**, 372). — Täfelchen mit $^1/_2H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). F: 89°. Wird beim Erhitzen wasserfrei und schmilzt dann bei 69°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser. — Färbt sich mit $FeCl_3$ schwach hellgrün.

3.4.5-Tribrom-brenzcatechin $C_6H_3O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von Brenzcatechin in Chloroform mit 3 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (Chem. Fabrik VON HEYDEN, D. R. P. 207544, 215337; *C.* **1909** I, 1283; II, 1710). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 138—139°; fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Aceton (v. H., D. R. P. 215337; *C.* **1909** II, 1710). — Liefert beim Methylieren 3.4.5-Tribrom-veratrol (v. H., D. R. P. 215337; *C.* **1909** II, 1710).

3.4.5-Tribrom-brenzcatechin-1 oder 2-methyläther, 3.4.5- oder 4.5.6-Tribrom-guajacol $C_7H_5O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. COUSIN, *C. r.* **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 66. — *B.* Durch Einw. von Brom auf Guajacol in Alkohol (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2017) oder besser in Eisessig (HILL, JENKINS, *Am.* **15**, 164). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 115—116° (H. J.). Wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (T., K.). — Bei der Einw. von Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig und Alkohol entsteht die Verbindung $C_{12}H_4O_4Br_4$ (s. u.) (COUSIN, *C. r.* **131**, 901; *A. ch.* [7] **29**, 72).

Verbindung $C_{12}H_4O_4Br_4 = O \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O$ (?). *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf Tribromguajacol (s. o.) in Gegenwart von Alkohol und Eisessig (COUSIN, *C. r.* **131**, 901). — Orangerote Blättchen. F: 186—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Eisessig, in Benzol und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumdisulfit in essigsaurer Lösung Tetrabromdibrenz-catechin.

3.4.5-Tribrom-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.5-Tribrom-veratrol $C_8H_7O_2Br_3 = C_6HBr_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Methylieren von 3.4.5-Tribrom-brenzcatechin (Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 215337; *C.* **1909** II, 1710). Aus Tribromguajacol (s. o.) und Methyljodid in Gegenwart von Alkali (COUSIN, *C. r.* **127**, 760; *A. ch.* [7] **29**, 65; JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 425). — Nadeln. F: 84—86° (C., *A. ch.* [7] **29**, 65); F: 86—87°; leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (J., T.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 4.5.6-Tribrom-3-nitro-veratrol (C., *C. r.* **134**, 290; **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 75).

x.x.x-Tribrom-brenzcatechin-O-essigsäure, eso-Tribrom-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_5O_4Br_3 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kalilauge oder aus der Brenzcatechin-O-essigsäure beim Verreiben mit Brom (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 376). — Weiß und gelatinös. — $NH_4C_8H_4O_4Br_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 205°. Unlöslich in Äther.

Äthylester $C_{10}H_9O_4Br_3 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusatz von 3 Mol.-Gew. Brom und etwas Eisen zu Brenzcatechin-O-essigsäure in siedendem Chloroform und Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes in Alkohol (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 375). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. In organischen Mitteln löslich. $FeCl_3$ färbt schwach hellgrün. — $NH_4C_{10}H_8O_4Br_2$. Farbloser, schwer löslicher Niederschlag. F: 217° (Zers.).

Tetrabrombrenzcatechin $C_6H_2O_2Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Beim Zusammenreiben von Brenzcatechin mit Brom (HLASIWETZ, *A.* **142**, 251). Beim Erhitzen von Protocatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100° im geschlossenen Rohr (STENHOUSE, *A.* **177**, 187). Durch Verreiben von 2.3-Dioxy-benzoesäure mit Brom (PRAXMARER, *M.* **27**, 1205). Beim Behandeln von Tetrabrom-o-chinon mit Reduktionsmitteln, am besten mit schwefliger Säure (ZINCKE, *B.* **20**, 1778). Durch Einw. von Brom auf o-Benzochinon in Chloroform (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 31). Aus 3.5-Dibrom-brenzcatechin und überschüssigem Brom (DAKIN, *Am.* **42**, 489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (ST.), 189° (D.), 190° (P.), 191° (J., K.), 192—193° (Z.). — Chlor, Brom oder Salpetersäure in Eisessig oxydieren zu Tetrabrom-o-chinon (Z.); ebenso wirkt Jod (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 497). Tetrabrombrenzcatechin gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung (HL.). — Wismutsalz. Gelbes bis bräunlichgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (Chem. Fabrik VON HEYDEN, D. R. P. 207544; *C.* **1909** I, 1283).

Tetrabrombrenzcatechin-monomethyläther, Tetrabromguajacol $C_7H_4O_2Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Eine Lösung von 25 g Guajacol in 50 ccm konz. Schwefelsäure wird nach 24-stdg. Stehen mit einem Überschuß von Brom versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt (COUSIN, *C. r.* **127**, 760; *A. ch.* [7] **29**, 64). Man gießt 5 ccm Brom allmählich zu 2 g Guajacol (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 424). — Prismen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 162—163° (J., T.), 160° (C.). Leicht löslich in Aceton und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser (J., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig Tetrabrom-o-chinon (C., *C. r.* **129**, 967; *A. ch.* [7] **29**, 81).

Tetrabrombrenzcatechin-dimethyläther, Tetrabromveratrol $C_8H_6O_2Br_4 = C_6Br_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Veratrol, gelöst in konz. Schwefelsäure, mit überschüssigem Brom (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). Aus dem 3.4- oder 4.5-Dibrom-veratrol (S. 785) und Brom (B.). Beim Bromieren von 4-Nitro-veratrol oder von eso-Brom-4-nitro-veratrol in Gegenwart oder Abwesenheit von konz. Schwefelsäure (COUSIN, *C. r.* **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 86). — Nadeln (aus Äther). F: 118° (B.), 118—120° (C.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig Tetrabrom-o-chinon (C., *C. r.* **129**, 967; *A. ch.* [7] **29**, 81).

Tetrabrombrenzcatechin-diacetat $C_{10}H_6O_4Br_4 = C_6Br_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrabrombrenzcatechin und Essigsäureanhydrid durch 1-stdg. Kochen (JACKSON, RUSSE, *Am.*

35, 178). — Platten (aus Benzol). F: 215—216°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Tetrabrombrenzcatechin-O-essigsäure, 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_4O_4Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 379). — Weißes Pulver (aus Äther). F: 231°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ färbt violett. — $NaC_8H_3O_4Br_4$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{10}H_8O_4Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Brenzcatechin-O-essigsäure und Brom unter Druck, schließlich 6 Stdn. bei 100°, und nimmt in Alkohol auf (L., *J. pr.* [2] **61**, 378). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Petroläther. $FeCl_3$ färbt kaum.

4-Jod-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Jod-guajacol $C_7H_7O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MAMELI, *G.* **37** II, 372; TASSILY, LEROIDE, *Bl.* [4] **3**, 125. — *B.* Das Acetat entsteht durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf eine Lösung von Guajacolacetat in Kohlenstoffstofftetrachlorid bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid; man verseift das Acetat mit Kalilauge (T., L., *C. r.* **144**, 758; *C.* **1907** II, 976; *Bl.* [4] **1**, 930). Durch Reduktion des 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläthers zur Aminoverbindung und Behandeln der entsprechenden Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure (T., L.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°; schwer löslich in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen (T., L.). — Liefert bei der Entmethylierung mit Halogenwasserstoffsäuren Brenzcatechin (T., L.). Geht bei der Einw. von Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Abspaltung von Jod in Sulfo- bezw. Nitroderivate des Guajacols über (T., L.). — Natriumsalz. Unbeständige Nadeln (T., L.).

4-Jod-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Jod-guajacol (Guajadol) $C_7H_7O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Kaliumjodid auf eine mit verd. Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 1 Mol.-Gew. diazotiertem 1-Oxy-2-methoxy-4-aminobenzol und nachfolgenden Zusatz einer konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. NaH_2PO_2 und 1 Mol.-Gew. $CuSO_4$ (MAMELI, PINNA, *C.* **1907** II, 2045). — Nach Nelkenöl riechende Würfel oder Prismen. F: 43°; zersetzt sich bei ca. 180°; D: 1,5; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (M., P., *C.* **1907** II, 2045). — Wird durch Wasser und verd. Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure nicht zersetzt; Bromwasser färbt die heiße wäßr. Lösung rot; in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löslich; geschmolzenes Jodguajacol, mit festem Kali und Chloroform versetzt, zeigt eine fleischrote Färbung (M., P., *C.* **1907** II, 2045). — Klinische Beobachtungen bei der Verwendung: M., P., *C.* **1909** II, 2030. — Pikrat: M., P., *C.* **1907** II, 2045.

4-Jod-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Jod-veratrol $C_8H_9O_2I = C_6H_3I(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von 4-Jod-brenzcatechin-1-methyläther mit Methyljodid und Natrium in Alkohol bei 90° (TASSILLY, LEROIDE, *C. r.* **144**, 758; *C.* **1907** II, 976; *Bl.* [4] **1**, 932). Aus diazotiertem 1.2-Dimethoxy-4-amino-benzol durch Behandeln mit KI in Gegenwart von Kupferpulver (T., L.). — F: 34—35°.

4-Jod-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat $C_9H_9O_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* siehe bei 4-Jod-brenzcatechin-1-methyläther. — Krystalle (aus Alkohol). F: 74° (T., L., *C. r.* **144**, 757; *C.* **1907** II, 976; *Bl.* [4] **1**, 930).

x.x-Dijod-brenzcatechin-dimethyläther, eso-Dijod-veratrol $C_8H_8O_2I_2 = C_6H_2I_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in die Lösung von Veratrol in Alkohol (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

4-Nitroso-brenzcatechin $C_6H_5O_3N = HO\cdot C_6H_3(NO)\cdot OH$. Die 2-Alkyläther sind desmotrop mit 2-Alkyloxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Syst. No. 771.

3-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 501. — *B.* Die Lösung von 10 g Brenzcatechin in 500 ccm Äther wird mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeit nach 24 Stdn. mit Wasser ausgeschüttelt und die äther. Schicht verdunstet (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **3**, 386); den Rückstand der äther. Lösung behandelt man mit siedendem Petroläther, wobei 4-Nitro-brenzcatechin (Hauptprodukt) ungelöst bleibt und 3-Nitro-brenzcatechin in Lösung geht (VERMEULEN, *R.* **25**, 23). 3-Nitro-brenzcatechin entsteht ferner neben 4-Nitro-brenzcatechin und anderen Produkten bei der Oxydation von m-Amino-phenol (BAMBERGER, CZERKIS,

J. pr. [2] **88**, 477) oder m-Nitro-phenol (BA., Cz., *J. pr.* [2] **88**, 480) mit Sulfomonopersäurelösung. Bei der Oxydation des 2-Oxy-3-nitro-benzaldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 490). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 86° (W., BE.; V.), 86,5° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Sublimationsgeschwindigkeit: K. Flüchtig mit Wasserdampf; ziemlich leicht löslich in Wasser (W., BE.). — Konz. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure und Kohlendioxyd (W., BE.). — Färbt sich mit Alkalien purpurrot; gibt mit Baryt einen roten Niederschlag, welcher durch mehr Baryt blauviolett wird (W., BE.). Färbt gebeizte Baumwolle (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 1348).

3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Guajacol in Eisessig bei Zimmertemperatur (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **39**, 2725). — Orangefarben. F: ca. 62°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge entsteht 3-Nitro-veratrol.

3-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Nitro-veratrol $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-brenzcatechin durch Methyljodid und methylalkoholisches Kali bei 100° (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 498) oder durch Dimethylsulfat und Natronlauge (VERMEULEN, *R.* **25**, 24). Aus 3-Nitro-guajacol durch Methyljodid und methylalkoh. Kali (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **39**, 2725). Beim Kochen von 2.3-Dinitro-anisol mit methylalkoh. Natriummethylat (V., *R.* **25**, 22). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65° (C., *A. ch.* [7] **13**, 499; V.). Erstarrungspunkt: 63,3°; $D^{132,5}_4$: 1,1404 (V.). Leicht löslich in Akohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (C., *A. ch.* [7] **13**, 499), schwer löslich in Ligroin (V.). — Wird durch Chlor in essigsaurer Lösung bei 60° nicht verändert; liefert bei der Chlorierung in essigsaurer Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure ese-Dichlor-3-nitro-veratrol und Tetrachlorveratrol (COUSIN, *C. r.* **135**, 969; *A. ch.* [7] **29**, 87). Bei der Einw. von Brom auf die heiße essigsaure Lösung des 3-Nitro-veratrols entsteht 4.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-veratrol (C., *A. ch.* [7] **13**, 505).

4-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt (VERMEULEN, *R.* **25**, 23) neben 3-Nitro-brenzcatechin (S. 787) aus Brenzcatechin und Salpetersäure in Äther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **8**, 387). Man löst 4 g Brenzcatechin und 20 g KNO_2 in 150 ccm Wasser und fügt überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzu (BENEDIKT, *B.* **11**, 362). Durch Oxydation von m-Nitro-phenol mit Sulfomonopersäure, neben 3-Nitro-brenzcatechin (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 480). Durch Oxydation von p-Nitro-phenol mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* **4**, 121) oder mit Sulfomonopersäure (BA., Cz., *J. pr.* [2] **88**, 480). Bei der Oxydation von m-Amino-phenol mit Sulfomonopersäure, neben 3-Nitro-brenzcatechin und anderen Produkten (BA., Cz., *J. pr.* [2] **68**, 477). Aus 5-Nitro-2-oxy-benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 490). Aus Nitropiperonylsäure $H_2C<^{O\cdot}_{O\cdot}>C_6H_2(CO_2H)(NO_2)$ (Syst. No. 2850) oder 4-Nitro-brenzcatechin methylenäther und Wasser oder verd. Salzsäure im Einschmelzrohr bei 170° (MAMELI, *R. A. L.* [5] **14** II, 517; *G.* **88** I, 175). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 174° (D.), 175,5—176,5° (BA., Cz.), 175,5° (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Sublimationsgeschwindigkeit: K., *J. pr.* [2] **78**, 236, 257. Leicht löslich in Wasser (BE.; D.), Alkohol und Äther, schwer in Benzol (BE.). Löst sich in Kalilauge mit Purpurfarbe (empfindliche Reaktion) (BE.). Färbt gebeizte Baumwolle (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3148). — $BaC_6H_3O_4N + 3H_2O$. Dunkelrote Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; wird bei 130° unter Verlust des Krystallwassers dunkelgrün (BE.).

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: PAUL, *B.* **39**, 2777; MAMELI, *G.* **37** II, 373. — *B.* Das Acetat entsteht aus Guajacolacetat und rauchender Salpetersäure in Eisessig (MELDOLA, *P. Ch. S.* No. 167; COUSIN, *C.* **1899** I, 877; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **38**, 2258; **39**, 4232; PAUL, *B.* **39**, 2779); man verseift das Acetat mit verd. Natronlauge (M.; P.) oder konz. Schwefelsäure (COU.). Durch Verseifen des zugehörigen p-Toluolsulfonsäureesters, der durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf die Eisessiglösung des Guajacol-p-toluolsulfonsäureesters auf dem Wasserbade entsteht (R., CR.). Aus 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure durch trockne Destillation oder Kochen mit Anilin (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 734). Durch Verkochen der Diazolösung aus 4-Nitro-1-methoxy-2-amino-benzol mit Kupfersulfat (PAUL, *B.* **39**, 2779). — Helle ockergelbe Nadeln (aus Wasser). F: 103—104° (W., K.), 104° (M.; COU.; P.), 105° (R., CR.). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Diazotieren des entstandenen Amins und Verkochen der Diazolösung mit Kaliumkupfercyanür in das Nitril der Isovanillinsäure überführen (M., *G.* **37** II, 376).

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Syst. No. 771) mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (RUPE, *B.* **30**, 2446). Aus 5-Nitro-2-acetamino-1-methoxy-benzol durch Kochen mit 7%iger Natronlauge (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76771;

Frdl. **4**, 125). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 99—100° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 737; FREYSS, Privatmitt.), 103—104° (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (R.). Die Lösung in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist purpurrot (R.). Riecht schwach vanilleartig (R.).

4-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Nitro-veratrol $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man nitriert Veratrol in Eisessig mit Salpetersäure (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 647; VERMEULEN, *R.* **25**, 24; vgl. MERCK, *A.* **108**, 60). Aus Veratrol und Benzoylnitrat in Kohlenstofftetrachlorid (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Aus 4-Nitro-brenzcatechin und Methyljodid (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 500). Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Salpetersäure (D: 1,41) bei 0° (SALWAY, *Soc.* **95**, 1164). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,25) auf Veratrumsäure in der Wärme, neben 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 939; **11**, 131), fast quantitativ bei 24-stdg. Stehen in der Kälte (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 189). Durch Kochen von 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit Anilin (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 734). Bei der Destillation des Kaliumsalzes der 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit $Ca(OH)_2$ (W., K.). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 95—96° (T., MA.), 96° (V.; S.). Kp_{15-20}: ca. 230° (W., K.). $D^{137,7}$: 1,1888 (V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser (T., MA.), schwer in Ligroin (V.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 4-Amino-veratrol reduziert (MOUREU). Liefert mit Brom in der Kälte eso-Brom-4-nitro-veratrol vom Schmelzpunkt 111—112° (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 504), in der Wärme in Gegenwart oder Abwesenheit von konz. Schwefelsäure außerdem Tetrabromveratrol (C., *C. r.* **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 86).

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther (FREYSS, *C.* **1901** I, 738) in Form des Kaliumsalzes mit Äthylbromid in Alkohol (F., Priv.-Mitt.). — F: 85—86°.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther, „β-Nitrobrenzcatechinmethyläthyläther" $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. PAUL, *B.* **39**, 2777. — *B.* Durch Nitrierung des Brenzcatechinmethyläthyläthers in Eisessig, neben der α-Verbindung (s. unten) (WISINGER, *M.* **21**, 1009). Beim Kochen von 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (PAUL, *B.* **39**, 2780). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—102° (W.), 101—102° (P.).

4-Nitro-brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Nitrierung des Brenzcatechindiäthyläthers in Eisessig mit 75%iger Salpetersäure (WISINGER, *M.* **21**, 1008). — Hellgelbe Nadeln. F: 73—75°.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 738). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PAUL, *B.* **39**, 2777, 2779. — *B.* Durch Einw. eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Eisessig auf eine Lösung von Guajacolacetat in Eisessig (MELDOLA, *P. Ch. S.* No. 167; COUSIN, *C.* **1899** I, 877; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 2258; **39**, 4232). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 100—101° (COU.), 101° (R., CR.), 101—102° (M.). Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (C.).

x-Nitro-brenzcatechin-methyläthyläther, „α-Nitrobrenzcatechinmethyläthyläther" $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrierung des Brenzcatechinmethyläthyläthers in Eisessig, neben geringen Mengen der β-Verbindung (s. o.) (WISINGER, *M.* **21**, 1009). — Nadeln. F: 65—67°.

Oxalsäure-bis-[x-nitro-2-methoxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{12}O_{10}N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Durch Nitrieren von Oxalsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3450). — Nadeln. F: 225—235°.

x-Nitro-brenzcatechin-methyläther-O-carbonsäure-äthylester, eso-Nitro-guajacol-kohlensäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Brenzcatechin-methyläther-O-carbonsäure-äthylester mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **33**, 711). — Gelbe Krystalle. F: 98—99°.

eso-Nitro-guajacolkohlensäure-diäthylamid $C_{12}H_{16}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylcarbamidsäurechlorid mit der äquimolekularen Menge Nitroguajacol (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **33**, 713). — F: 83°.

x-Nitro-brenzcatechin-O-essigsäure, x-Nitro-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_7O_6N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure durch 1 Mol.-Gew. Salpetersäure in Eisessig (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 366). — Nadeln (aus Wasser).

F: 183°. In heißem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe etwas löslich, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

x.x-Dichlor-3-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, eso-Dichlor-3-nitro-veratrol $C_8H_7O_4NCl_2 = C_6HCl_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Chlorieren von 3-Nitro-veratrol in essigsaurer Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben Tetrachlorveratrol (COUSIN, *C. r.* **135**, 969; *A. ch.* [7] **29**, 87). — Gelblichweiße Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 110—111°. Unlöslich in Petroläther und Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

x.x-Dichlor-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, eso-Dichlor-4-nitro-veratrol $C_8H_7O_4NCl_2 = C_6HCl_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Chlorieren von 4-Nitro-veratrol in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (COUSIN, *C. r.* **135**, 969; *A. ch.* [7] **29**, 88). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 46—47°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

4.5.6-Trichlor-3-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5.6-Trichlor-3-nitro-veratrol $C_8H_6O_4NCl_3 = C_6Cl_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zusammenreiben von 10 g 3.4.5-Trichlorveratrol mit 50 g rauchender Salpetersäure (COUSIN, *C. r.* **134**, 290; *A. ch.* [7] **29**, 77). — Weiße Prismen. F: 94—96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in 90%igem Alkohol.

5-Brom-3-nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 5-Brom-3-nitro-guajacol $C_7H_6O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Benzoats, das aus Guajacol durch folgeweise Bromierung, Benzoylierung und Nitrierung entsteht (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 681). Beim Nitrieren von 4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 791). — Hellgelbe Tafeln oder Nadeln. F: 120° (M., ST.; R.). — Natriumsalz. Rote Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (M., ST.). — Kaliumsalz. Orangerot (R.).

x-Brom-3-nitro-brenzcatechin $C_6H_4O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Brom auf 3-Nitro-brenzcatechin in Äther (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 501). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 109—110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Ammoniumsalz. Rotgelbe Prismen.

6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther, 3-Brom-5-nitro-guajacol $C_7H_6O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 3-Brom-brenzcatechin-1-methyläther (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. — $KC_7H_5O_4NBr$. Existiert in zwei Formen: Das gelbe, labile Salz wird aus der äther. Lösung des freien Phenols durch Kaliumäthylat gefällt; es verwandelt sich allmählich in das stabile, rote Salz.

x-Brom-4-nitro-brenzcatechin $C_6H_4O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von Brom auf 4-Nitro-brenzcatechin in Chloroform (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 503). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—140°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_6H_3O_4NBr)_2$. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

x-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther, eso-Brom-4-nitro-guajacol $C_7H_6O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 690). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 142°.

x-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, eso-Brom-4-nitro-veratrol $C_8H_8O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus x-Brom-4-nitro-brenzcatechin, Methyljodid und Kali (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 504). Durch Einw. von Brom auf 4-Nitro-veratrol (C.). — Blaßgelbe Nadeln. F: 111—112°.

4-Brom-x-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-eso-nitro-veratrol $C_8H_8O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-veratrol mit Salpetersäure (D: 1,36) (GASPARI, *G.* **26** II, 231). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124,5—125°. Mit Wasserdampf flüchtig.

4.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-veratrol $C_8H_7O_4NBr_2 = C_6HBr_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen einer Lösung von 3-Nitro-veratrol in Essigsäure mit Brom (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 505). Durch Einw. rauchender Salpetersäure auf das 3.4- oder 4.5-Dibrom-veratrol (S. 785) (C.). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149—150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Liefert bei der Bromierung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4.5.6-Tribrom-3-nitro-veratrol (C., *C. r.* **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 84).

4.5.6-Tribrom-3-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5.6-Tribrom-3-nitro-veratrol $C_8H_6O_4NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zusammenreiben von 20 g 3.4.5-

Tribrom-veratrol mit 50 g rauchender Salpetersäure (COUSIN, *C. r.* **134**, 290; *A. ch.* [7] **29**, 75). Durch Bromieren des 4.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-veratrols (S. 790) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (C., *C. r.* **135**, 968; *A. ch.* [7] **29**, 84). — Kaum gelblich gefärbte Nadeln. F: 116—117°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform.

3.5-Dinitro-brenzcatechin $C_6H_4O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Das Diacetat entsteht beim Eintragen von 1 Tl. Brenzcatechindiacetat in 8 Tle. gut gekühlte, höchst konz. Salpetersäure; man verseift das Diacetat durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2183). Durch Erhitzen von Dinitrooxyphenoxyacetophenon $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)^1C_6H_2(OH)^2(NO_2)_2^{3.5}$ mit konz. Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler (LAZENNEC, *Bl.* [4] **5**, 508). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (N., M.; L.). — Beim Eintragen in gekühlte Salpeterschwefelsäure entsteht Nitranilsäure (N., M.).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3.5-Dinitro-guajacol $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten nitroser Gase [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,3)] in die Lösung von 10 g Guajacol in 100—130 ccm Äther bei 0° (HERZIG, *M.* **3**, 825). Guajacol wird in 4 Tln. Eisessig gelöst und eiskalt mit einem Gemisch aus 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 4 Vol. Eisessig versetzt (KOMPPA, *C.* **1898** II, 1169). Ein Gemisch von 5 ccm rauchender Salpetersäure und 20 ccm Eisessig wird zur Lösung von 5 g Guajacol in 50 ccm Chloroform gefügt (COUSIN, *C.* **1899** I, 877). Aus Guajacolacetat mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 0° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1331; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 2257). Beim Eintragen von 4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther in eiskalte farblose Salpetersäure (D: 1,45) (RUPE, *B.* **30**, 2446). Aus Vanillin und verd. Salpetersäure, neben anderen Verbindungen (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316; BE., *Am.* **24**, 176). Aus guajacolsulfonsaurem Kalium und verd. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (KÜHLING, *B.* **38**, 3008). In geringer Menge aus 2.3.5-Trinitro-anisol und methylalkoholischer Natriummethylatlösung, neben 3.5-Dinitro-veratrol (BLANKSMA, *R.* **23**, 112). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-anisol $C_6H_2(NO)_2^{3.5}(O \cdot CH_3)^1[N(CH_3) \cdot NO]^2$ mit Natronlauge (GRIMAUX, LEFÈVRE, *C. r.* **112**, 727; *Bl.* [3] **6**, 418). Durch Einw. von Salpetersäure auf Pinoresinol (Syst. No. 4740) (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 488) oder Lariciresinol (Syst. No. 4740) (HERMANN, *M.* **23**, 1029) in Eisessig. — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121° (MEL., WO., WR.), 121—122° (C.), 122° (BA., L.; HERM.), 122—123° (HERZ.), 123° (MEN., BE.), 123—124° (R.). Ziemlich leicht löslich in warmem verd. Alkohol (HERZ.). — Beim Erhitzen des 3.5-Dinitro-guajacols mit Ammoniak und Ammoniumsulfid entsteht 5-Nitro-3-amino-brenzcatechin-1-methyläther (MEL., WO., WR.). — $KC_7H_5O_6N_2$. Rote Nadeln (BA., L.). — $Ba(C_7H_5O_6N_2)_2$. Rote Nadeln (BA., L.).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.5-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-anisol und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (BLANKSMA, *R.* **23**, 112). — Farblose Krystalle. F: 101°. Unlöslich in Wasser. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 3.4.5-Trinitro-veratrol (B., *R.* **23**, 114). — Reagiert mit Methylamin unter Bildung von 3.5-Dinitro-1-methoxy-2-methylamino-benzol (B., *R.* **23**, 113). Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther (B., *C.* **1909** I, 1809).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-anisol und Natriumäthylat in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **23**, 112). Aus 3.5-Dinitro-veratrol und Natriumäthylat in Alkohol (B., *C.* **1909 I**, 1809). — F: 91°.

3.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-phenetol durch Natriumäthylat (BLANKSMA, *R.* **24**, 42). — Fast farblose Krystalle. F: 78°. — Gibt bei der Nitrierung 3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-diäthyläther.

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1 oder 2-[2-oxy-phenyl]-äther, 3.5- oder 4.6-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyläther $C_{12}H_8O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Dinitrodiphenylendioxyd (s. nebenstehende Formel) durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (HILLYER, *Am.* **26**, 365). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153—153,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser. Löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe, welche durch Essigsäure in Gelb übergeht. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht eine sehr zersetzliche Base. — $NaC_{12}H_7O_7N_2$. Orangerote sechsseitige Krystalle oder orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft. — $Na_2C_{12}H_6O_7N_2 + 3 H_2O$. Rubinrote Krystalle. — $AgC_{12}H_7O_7N_2$. Gelbe amorphe Fällung. Wird beim Trocknen scharlachrot.

O NO2 O NO2

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5- oder 4.6-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyläther (s. o.) mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol (HILLYER,

Am. **26**, 368). — Krystalle. F: 119—120°. Unlöslich in kalter verd. Natronlauge, löslich in heißer verd. Natronlauge mit gelber, in kalter konz. Natronlauge mit carminroter Farbe.

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat $C_9H_8O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Prismen. F: 114° (COUSIN, *C.* **1899 I**, 877; KOMPPA, *C.* **1898 II**, 1169).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-diacetat $C_{10}H_8O_8N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzcatechindiacetat und höchst konz. Salpetersäure bei 0° (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2183). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BLANKSMA, *R.* **24**, 314. — *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) (MOUREU, *C. r.* **125**, 31) oder rauchender Salpetersäure (MERCK, *A.* **108**, 60) auf Veratrol. Aus Veratrol und Salpetersäure in Eisessig (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 646). Aus Veratrol und Salpeterschwefelsäure (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 252). Bei der Nitrierung von Veratrumsäure mit Salpetersäure (D: 1,25), neben 4-Nitro-veratrol und 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 939; HEINISCH, *M.* **15**, 233). Beim Kochen von m-Hemipinsäure mit konz. Salpetersäure (ROSSIN, *M.* **12**, 491). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (B.), 128,2—128,3° (H.), 129—130° (MOUREU, *C. r.* **125**, 32), 131—132° (R.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (R.). 100 ccm Alkohol von 95% lösen bei 15° 0,3892 g (BR.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 4.5-Diamino-veratrol (H.; MOUREU, *C. r.* **125**, 32).

Bernsteinsäure-bis-[x.x-dinitro-2-methoxy-phenyl]-ester $C_{18}H_{14}O_{14}N_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Nitrieren von Bernsteinsäure-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4083). — Gelbe Nadeln. Löslich in Eisessig und Aceton, sonst schwer löslich.

x.x-Dinitro-brenzcatechin-O-essigsäure, eso-Dinitro-2-oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_6O_8N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäure durch mehr als 2 Mol.-Gew. Salpetersäure; auch durch nitrose Gase in Eisessig (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 364, 367). — Krystallisiert aus Wasser mit $1H_2O$ in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 122°, aus Benzol in Krystallen vom Schmelzpunkt 147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. Reagiert stark sauer. — $NaC_8H_5O_8N_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $CaC_8H_4O_8N_2$ (bei 120°). Gelber Niederschlag.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_8N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dinitro-brenzcatechin-O-essigsäure und Alkohol beim Kochen oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 369). Aus Brenzcatechin-O-essigsäure in alkoh. Lösung durch nitrose Gase (L., *J. pr.* [2] **61**, 363). — Ist wasserfrei gelb. F: 79°. Zieht sehr leicht Wasser an und krystallisiert aus wasserhaltigen Mitteln mit $1H_2O$ in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 88°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Lösungen sind gelb. — $NH_4C_{10}H_9O_8N_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°. Löslich in Wasser.

4-Brom-x.x-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-eso-dinitro-veratrol $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-veratrol mit Salpeterschwefelsäure (GASPARI, *G.* **26 II**, 231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113—114°. Mit Wasserdampf flüchtig.

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.5-Trinitro-veratrol $C_8H_7O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BLANKSMA, *R.* **24**, 313. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-veratrol mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 940). Ebenso aus Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* **11**, 131). Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 3.5-Dinitro-veratrol (B., *R.* **23**, 114). — Derbe Krystalle (aus Methylalkohol), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (unkorr.) (T., M.; M.), 147° (B., *R.* **23**, 114). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (T., M.). — Mit alkoh. Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol (B., *R.* **24**, 315). Beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol entsteht 3.5-Dinitro-4-anilino-veratrol (B., *R.* **24**, 318).

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Nitrierung von Brenzcatechindiäthyläther oder von 3.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **24**, 42). — Farblose Nadeln. F: 122° (B., *R.* **24**, 42). — Mit alkoh. Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenetol (B., *R.* **24**, 316).

x.x.x-Trinitro-brenzcatechin-methyläther-[β-brom-äthyl]-äther $C_9H_8O_8N_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Brenzcatechin-methyläther-[β-brom-äthyl]-äther und Salpetersäure (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6 II**, 33). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 120°.

Schwefelanalogon des Brenzcatechins und seine Derivate.

2-Oxy-1-sulfhydryl-benzol, 2-Oxy-thiophenol, o-Oxy-phenylmercaptan, Monothiobrenzcatechin $C_6H_6OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylxanthogensäure-[2-oxy-phenyl]-ester (erhalten aus o-Oxy-benzoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium) mit alkoh. Natriumsulfid (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 192). Beim Schmelzen von 2 Mol.-Gew. trocknem Phenolnatrium mit 1 At.-Gew. Schwefel bei 180—200° (HAITINGER, *M.* **4**, 166). Beim Behandeln des Natriumsalzes des 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfids $NaC_{12}H_9O_2S_2$ mit Wasser und Natriumamalgam (H., *M.* **4**, 170). Aus 2.2'-Dioxy-diphenyltrisulfid (S. 795) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (PURGOTTI, *G.* **22** II, 618). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Dianhydrid der 4.4'-Bis-diazo-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') mit schwefliger Säure und Kupferpulver behandelt und den beim Eindampfen erhaltenen Rückstand mit KOH verschmilzt (SCHMIDT, *B.* **39**, 615). — *Darst.* Man löst 49 g salzsaures o-Amino-phenol in 200 ccm Wasser + 33 ccm konz. Salzsäure + 200 g Eis, diazotiert mit 23,5 g Natriumnitrit in 10%iger Lösung und gießt in eine Lösung von 320 g äthylxanthogensaurem Kalium in 250 ccm Wasser bei 70—75°. Nach kurzem Stehen gießt man die Flüssigkeit ab, löst den Rückstand in Alkohol, fügt 80 g Ätzkali hinzu, konzentriert nach erfolgter Lösung auf 80—100 ccm, kocht 12 Stdn. unter Rückfluß, säuert mit Salzsäure an und destilliert das Mercaptan mit Dampf ab (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176). — Intensiv riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu einer Krystallmasse, die bei +5° bis 6° schmilzt (H.). $Kp_{769,7}$: 216—217° (korr.) (H.). D_0^0: 1,2373; D_{100}^{100}: 1,1889 (H.). Wenig löslich in Wasser, löslich in Äther (H.). Reagiert sauer; zerlegt Carbonate (H.). — Wird von Oxydationsmitteln in 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid umgewandelt; diese Oxydation erfolgt auch ziemlich rasch beim Stehen der alkal. Lösung an der Luft (H.). Liefert mit Pikrylchlorid und 2 Mol.-Gew. Alkali die Verbindung $C_6H_4{<}^{O}_{S}{>}C_6H_2(NO_2)_2$ (MAUTHNER, *B.* **38**, 1411). Die wäßr. Lösung trübt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid unter vorübergehender, schwach violetter Färbung; fügt man etwas Soda hinzu, so entsteht eine intensiv grüne Färbung, welche durch Natronlauge intensiv rot wird (H.). — Reagiert, auf die Haut gebracht, ätzend (H.). — Bleisalz. Gelber Niederschlag, der sich nicht in verd. Säuren löst. Liefert bei der trocknen Destillation Phenol (H.).

2-Methoxy-thiophenol, Monothiobrenzcatechin-O-methyläther, Thioguajacol $C_7H_8OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von Anisol-o-sulfinsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147). Durch Reduktion von Anisol-o-sulfonsäurechlorid mit Zink und Salzsäure (HAITINGER, *M.* **4**, 175). Man behandelt diazotiertes o-Anisidin mit äthylxanthogensaurem Kalium bei 85—90°; hierbei entstehen Äthylxanthogensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester und Dithiokohlensäure-S.S-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester (S. 794); beide geben beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Thioguajacol (MAUTHNER, *B.* **39**, 1348). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 218—219° (G.; M.).

Monothiobrenzcatechindimethyläther, Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfid $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von Thioguajacol mit Methyljodid und alkoh. Kali bei 100° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147). — Öl. Kp: 237°.

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_{10}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus anisol-o-sulfinsaurem Natrium und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei 100° (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

2-Äthoxy-thiophenol, Monothiobrenzcatechin-O-äthyläther $C_8H_{10}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. Kp: 226—227° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1148).

Monothiobrenzcatechindiäthyläther, Äthyl-[2-äthoxy-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{14}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. Kp: 248—250° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1148).

Phenyl-[2-oxy-phenyl]-sulfon, 2-Oxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von diazotiertem 2-Amino-diphenylsulfon mit Wasser (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1154). — Schwach gefärbte Prismen (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Wasser.

Monothiobrenzcatechin-O-methyläther-S-phenyläther, 2-Methoxy-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophenol, Natriumäthylat und o-Jodanisol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3595). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{11}: 196°.

[β-Oxy-äthyl]-[2-methoxy-phenyl]-sulfon, β-[2-Methoxy-phenylsulfon]-äthylalkohol $C_9H_{12}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthylen-bis-[2-methoxy-phenyl]-sulfon (S. 794) durch heiße Kalilauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66**, 141). — Krystalle. F: 82°.

Äthylen-bis-[2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_{16}H_{18}O_6S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2-]_2$. *B*. Aus anisol-o-sulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in siedendem Alkohol (TROEGER, BUDDE, *J. pr.* [2] **66** 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

Monothiobrenzcatechin-S-[2-oxy-phenyl]-äther, Bis-[2-oxy-phenyl]-sulfid, 2.2'-Dioxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}O_2S = (HO\cdot C_6H_4)_2S$. *B*. Aus 2.2'-Dimethoxy-diphenylsulfid in Xylol und $AlCl_3$ durch 2-stdg. Erwärmen unter Rückfluß; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (MAUTHNER, *B*. **39**, 1350). — Nadeln (aus Benzol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Wasser, Benzol und Xylol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün.

Bis-[2-methoxy-phenyl]-sulfid, 2.2'-Dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2\cdot S$. *B*. Aus Monothiobrenzcatechin-O-methyläther, Natriumäthylat und o-Jod-anisol in Gegenwart von Kupferpulver bei 235—240° (MAUTHNER, *B*. **39**, 1349, 3596). — Blättchen (aus Alkohol). F: 73°. Kp_{10}: 252—253°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, unlöslich in Petroläther. Sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Bis-[2-oxy-phenyl]-sulfon, 2.2'-Dioxy-diphenylsulfon, 2.2'-Dioxy-sulfobenzid $C_{12}H_{10}O_4S = (HO\cdot C_6H_4)_2\cdot SO_2$. *B*. Durch Verkochen der Diazoverbindung aus 2.2'-Diamino-diphenylsulfon mit Wasser (HEFELMANN, *J*. **1885**, 1591). Aus der Diacetylverbindung (s. u.) beim Verseifen mit wäßr. Natronlauge (MAUTHNER, *B*. **39**, 1351). — Nadeln (aus Benzol). F: 164—165° (M.), 179° (H.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (M.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rot (M.). Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet (M.).

Bis-[2-methoxy-phenyl]-sulfon, 2.2'-Dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B*. Durch Oxydation von 2.2'-Dimethoxy-diphenylsulfid mit $KMnO_4$ in Eisessig (MAUTHNER, *B*. **39**, 1349). — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Benzol und Xylol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet.

Bis-[2-acetoxy-phenyl]-sulfid, 2.2'-Diacetoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2S$. *B*. Durch Kochen von 2.2'-Dioxy-diphenylsulfid in Eisessig mit Acetylchlorid (MAUTHNER, *B*. **39**, 1350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Bis-[2-acetoxy-phenyl]-sulfon, 2.2'-Diacetoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{14}O_6S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B*. Aus 2.2'-Diacetoxy-diphenylsulfid in Eisessig und $KMnO_4$ in konz. wäßr. Lösung (MAUTHNER, *B*. **39**, 1351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (unter Abspaltung der Acetylgruppe). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit blauer Farbe.

Dithiokohlensäure-S.S-bis-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3S_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S)_2CO$. *B*. Beim Eintragen der Diazolösung aus o-Anisidin in eine wäßr. Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium bei 85—90°, neben Äthylxanthogensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester (MAUTHNER, *B*. **39**, 1348). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°.

Thiocarbonyl-monothiobrenzcatechin $C_7H_4OS_2$ = [Strukturformel: $C_6H_4<{S \atop O}>CS$] s. Syst. No. 2742.

Monothiobrenzcatechin-S-essigsäure, [2-Oxy-phenylthio]-essigsäure, S-[2-Oxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_8O_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B*. Man erhitzt das Anhydrid der S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure mit konz. Natronlauge, neutralisiert die erhaltene Lösung der S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure mit Salzsäure, diazotiert mit $NaNO_2$ und verkocht die Diazoniumsalzlösung (FRIEDLÄNDER, *A*. **351**, 413; FRIEDLÄNDER, CHWALA, SLUBEK, *M*. **28**, 271). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3S)_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

[2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure $C_9H_{10}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus dem Äthylester (s. u.) durch wäßr. Natronlauge (TROEGER, BUDDE, *J. pr*. [2] **66**, 147). — Nadeln. F: 138°.

[2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus anisol-o-sulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureäthylester (TROEGER, BUDDE, *J. pr*. [2] **66**, 147). — Braune, langsam erstarrende Masse.

[2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_9H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus anisol-o-sulfinsaurem Natrium und Chloracetonitril (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] 71, 246). — Prismen (aus Alkohol). F: 84—85°.

[2-Methoxy-phenylsulfon]-acetamidoxim $C_9H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] 71, 247). — Krystallinisches Pulver. F: 160° (T., LINDNER, *J. pr.* [2] 78, 12).

[2-Methoxy-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther $C_{16}H_{18}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] 78, 12).

[2-Methoxy-phenylsulfon]-diäthylessigsäurenitril $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril, Natriumäthylat und Äthylbromid auf dem Wasserbade (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] 72, 334). — Öl.

Bis-[2-oxy-phenyl]-disulfid, 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid $C_{12}H_{10}O_2S_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. trocknem Phenolnatrium mit 1 At.-Gew. Schwefel auf 180—200°; man versetzt die Schmelze mit mäßig verd. Schwefelsäure, destilliert, solange das Destillat mit Bleisalzen eine gelbe Fällung gibt, und dampft das mit Soda neutralisierte Destillat zum Sirup ein. Beim Stehen desselben scheidet sich das Salz $NaC_{12}H_9O_2S_2$ ab, das man aus verd. Alkohol umkrystallisiert und mit verd. Schwefelsäure zerlegt (HAITINGER, *M.* 4, 166). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Dianhydrid der 4.4'-Bisdiazo-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') mit schwefliger Säure und Kupferpulver behandelt und den beim Eindampfen erhaltenen Rückstand mit KOH verschmilzt (SCHMIDT, *B.* 39, 615). — Schwach riechendes, dickes Öl, das oberhalb 200° unter totaler Zersetzung zu sieden anfängt (H.). Fast unlöslich in Wasser (H.). — Wird von Natriumamalgam zu Monothiobrenzcatechin reduziert; ebenso beim Schmelzen mit Kali (H.). Das Natriumsalz gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die sich alle in verd. Essigsäure lösen und im trocknen Zustande mit konz. Schwefelsäure zusammengebracht, eine intensive bläulichgrüne Färbung erzeugen (H.). Über Azoderivate des 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfids vgl. FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* 1904 II, 1174. Die sodaalkalische Lösung gibt mit Dimethylphenylendiaminthiosulfonsäure $[(CH_3)_2N]^5C_6H_3(NH_2)^2(S \cdot SO_3H)^1$ und Natriumhypochlorit bei 70° einen blauen Schwefelfarbstoff (Clayton Aniline Co., D. R. P. 140964; *C.* 1903 I, 1107). — $NaC_{12}H_9O_2S_2 + 6H_2O$. Farblose Krystallkrusten, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen (H.). — $KC_{12}H_9O_2S_2 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $3H_2O$. Beginnt bei 120° bis 130° unter schwacher Zersetzung zu schmelzen. Durch Auflösen in 1 Mol. KOH und Verdunsten im Vakuum erhält man das in Nadeln krystallisierende Dikaliumsalz, das durch CO_2 in das Monokaliumsalz zurückverwandelt wird. — $PbC_{12}H_8O_2S_2$. Eigelber Niederschlag (H.).

Bis-[2-methoxy-phenyl]-disulfid, 2.2'-Dimethoxy-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Man kocht ein Gemenge aus dem primären Natriumsalz des 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfids mit 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd, 2 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol (HAITINGER, *M.* 4, 168). Durch Oxydation von Monothiobrenzcatechin-O-methyläther mit $FeCl_3$ (H., *M.* 4, 174) oder mit Jod in Alkali (GATTERMANN, *B.* 32, 1148). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (korr.) (H.), 119—120° (G.). Zersetzt sich bei der Destillation (H.). — Wird durch Chromsäure und Eisessig zu Anisol-o-sulfonsäure oxydiert (H.). Löslich in gelinde erwärmter konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet (G.).

Bis-[2-äthoxy-phenyl]-disulfid, 2.2'-Diäthoxy-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (GATTERMANN, *B.* 32, 1148).

Bis-[2-oxy-phenyl]-trisulfid, 2.2'-Dioxy-diphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}O_2S_3 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot S)_2S$. *B.* Beim Eintragen von o-Oxy-benzoldiazoniumchloridlösung in eine wäßr. Lösung von Na_2S (PURGOTTI, *G.* 22 II, 615). — Nadeln (aus Benzol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Wird von Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Monothiobrenzcatechin übergeführt.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4S_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S)_2S$. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyltrisulfid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PURGOTTI, *G.* 22 II, 619). — Amorph.

[5-Chlor-2-methoxy-phenylthio]-essigsäure, S-[5-Chlor-2-methoxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-2-amino-anisol durch Diazotierung und Einw. von Thioglykolsäure auf die Diazoverbindung (KALLE

& Co., D. R. P. 198864; *C.* **1908** II, 215). — Gibt mit konz. Schwefelsäure einen rötlichblauen, indigoartigen Farbstoff.

Bis-[4.6-dinitro-2-methoxy-phenyl]-sulfid, 4.6.4'.6'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_{10}N_4S = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2S$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-anisol und Na_2S (BLANKSMA, *R.* **23**, 114). — Gelbe Krystalle. F: 270°. Schwer löslich in Alkohol.

2. *1.3-Dioxy-benzol, Resorcin* $C_6H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Bildung.

Beim Schmelzen von Phenol mit Natron, neben Brenzcatechin und Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 420). Durch Kalischmelze aus o-Chlor-phenol, neben Brenzcatechin (NOELTING, *B.* **8**, 1794), aus m-Chlor-phenol (TIJMSTRA, *C.* **1908** I, 1051), aus p-Chlor-phenol, neben Hydrochinon (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 126; PE., *B.* **6**, 1399; FAUST, *B.* **6**, 1022), aus o-Brom-phenol, neben Brenzcatechin (FITTIG, MAGER, *B.* **8**, 363), aus m-Brom-phenol, neben Brenzcatechin (FI., MA., *B.* **8**, 365), aus p-Brom-phenol (FI., MA., *B.* **7**, 1177), aus m-Jod-phenol (KÖRNER, *C. r.* **63**, 566; *J.* **1867**, 615; *Z.* **1868**, 322), aus p-Jod-phenol (NOELTING, WRZESINSKI, *B.* **8**, 820), aus p-Chlor-benzolsulfonsäure (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* **6**, 376), aus o-, m- und p-Brom-benzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* **7**, 1352), aus m-Benzoldisulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* **8**, 1478, 1483; DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 319), aus p-Benzoldisulfonsäure (GARRICK, *Z.* **1869**, 551), aus m-Phenolsulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 972). Zur Bildung von Resorcin aus o- und p-Halogen-phenolen und aus o- und p-Halogen-benzolsulfonsäuren vgl. NOELTING, STRICKER, *B.* **20**, 3022; BLANKSMA, *C.* **1908** I, 1051; TIJMSTRA, *C.* **1908** I, 1051. Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 10%iger Salzsäure auf 160° (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). Aus m-Amino-phenol durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (BANTLIN, *B.* **11**, 2101). — Aus 2.4-Dioxy-benzoesäure beim Schmelzen (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2359) oder Verschmelzen mit Ätznatron (SENHOFER bei BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure durch Schmelzen mit Ätznatron oberhalb 350° (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1258). Aus 2.6-Dioxy-benzoesäure bei der Destillation (SENHOFER, BRUNNER, *J.* **1880**, 838). Durch Kalischmelze aus Umbelliferon (Syst. No. 2511) (HLASIWETZ, *B.* 4, 551), aus Euxanthon (Syst. No. 2535) (GRAEBE, *A.* **254**, 295), aus Oreoselin $C_{14}H_{12}O_4$ (Syst. No. 4865) (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* **174**, 80), aus Butein (Syst. No. 829) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **85**, 1464). Aus Fisetin (Syst. No. 2568) durch Einw. von Luft auf die alkal. Lösung (HERZIG, *M.* **12**, 182). Aus Morin (Syst. No. 2569) bei der trocknen Destillation (BENEDIKT, *B.* **8**, 608) oder beim Schmelzen mit Ätzkali, neben Phloroglucin (BENEDIKT, HAZURA, *M.* **5**, 168). Aus Brasilin (Syst. No. 2442) bei der trocknen Destillation (KOPP, *B.* **6**, 447) sowie durch Kalischmelze (LIEBERMANN, BURG, *B.* **9**, 1884). Durch Kalischmelze aus Santalin (Syst. No. 4865) (FRANCHIMONT, *B.* **12**, 14), aus Ostruthin (Syst. No. 4865) (v. GORUP-BESANEZ, *A.* **183**, 333), aus Baptisin (Syst. No. 4776), neben Brenzcatechin (GOETER, *Ar.* **235**, 321), aus Galbanumharz (Syst. No. 4745) (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 354), aus Ammoniakgummiharz (Syst. No. 4745) (HLA., BAR., *A.* **130**, 358), aus Asa foetida (Syst. No. 4745) (HLA., BAR., *A.* **138**, 63), aus Akaroidharz (Syst. No. 4745) (HLA., BAR., *A.* **139**, 78), aus Sagapenharz (Syst. No. 4745) (HLA., BAR., *A.* 138, 80). Beim Schmelzen von Sappanholzextrakt mit Ätznatron (SCHREDER, *B.* **5**, 572).

Darstellung.

Man erhitzt rohes m-benzoldisulfonsaures Natrium mit der ca. $2^1/_2$-fachen Menge Ätznatron, das vorher mit etwas Wasser zusammengeschmolzen wurde, 8—9 Stdn. in eisernen Röhren, von denen eine größere Anzahl in einem Backofen untergebracht ist, auf etwa 270°. Die Schmelze wird nach dem Erstarren in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wird das Resorcin aus kupfernen Blasen im Vakuum destilliert (BINDSCHEDLER, BUSCH, *Ch. I.* **1**, 371; SCHOOP, *Zeitschr. f. chem. Industrie* **1887** II, 1; MÜHLHÄUSER, *D.* **283**, 154; vgl. G. COHN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 491).

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Farblose Nadeln (aus Benzol); Tafeln oder Säulen (aus Wasser, Alkohol oder Äther). Rhombisch pyramidal (GROTH, *B.* **3**, 450; *Ann. d. Physik* **141**, 33; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 85). Schmeckt intensiv süß (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 355). F: 110,7° (korr.) (PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1737), 110° (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1178; BENNETT, *C.* **1908** II, 240). Kp_{730}: 280° (GRAEBE, *A.* **254**, 296 Anm.); $Kp_{759,7}$: 276,5° (CALDERON, *Bl.* [2] **28**, 234); Kp_{760}: 273° (unkorr.), 280,8° (korr.); Kp_{16}: 178° (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 906). D^0: 1,2728;

D^{15}: 1,2717; D^{118}: 1,1923; D^{178}: 1,1435 (CALDERON, *Bl.* [2] **29**, 234); $D^{110,4}$: 1,1795 (R. SCHIFF, *A.* **223**, 264). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° ca. 86,4 Tle., bei 12,5° ca. 147,3 Tle., bei 30° ca. 228,6 Tle. Resorcin (CALDERON, *Bl.* [2] **29**, 234). Dampfdrucke gesättigter wäßr. Lösungen: SPERANSKI, Ж. **41**, 94, 99; *C.* **1909** I, 1455. Dichten wäßr. Resorcinlösungen: CALDERON, *J.* **1877**, 46; I. TRAUBE, *B.* **31**, 1569; SPEYERS, *Amer. Journ. Science* [4] **14**, 293; *C.* **1902** II, 1239. Resorcin löst sich mit grünlich gelber Farbe in verflüssigtem Schwefeldioxyd (CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 480). Löslichkeit in verflüssigtem Ammoniak: CE., *Ph. Ch.* **46**, 462. Wärmetönung beim Lösen von Resorcin in verschiedenen organischen Solvenzien: SPEYERS, ROSELL, *C.* **1901** I, 355; TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Resorcin ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Äther (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 355), etwas löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 107). 100 g Resorcin brauchen zur Lösung bei 15° 62 g Alkohol von 90 Vol.-Proz. (GRÜNHUT, *P. C. H.* **40**, 329). Dichten der gesättigten alkoh. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *Amer. Journ. Science* [4] **14**, 293; *C.* **1902** II, 1239. 1 g Resorcin löst sich bei 24° in 435 ccm Benzol (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **61**, 111; vgl. auch ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 457). Durch Zusatz von Resorcin kann man aromatische Phenole wie Thymol, Guajacol wasserlöslich machen (FRIEDLÄNDER, D. R. P. 199690; *C.* **1908** II, 359). Kryoskopisches Verhalten des Resorcins in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 614; **32**, 51. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 474. Schmelzkurven der binären Gemische von Resorcin mit Pikrinsäure, mit p-Toluidin und mit α-Naphthylamin: PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1744. Schmelzkurve der Gemische mit Campher: CAILLE, *C. r.* **146**, 1461.

Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 89; *C.* **1904** II, 935. Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: STARK, R. MEYER, *C.* **1907** I, 1526. Die alkoh. Lösung zeigt bei tiefer Temperatur (flüssige Luft) grünliche Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Resorcin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1898**, 649. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 683,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 334). Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **69**, 1239. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **6**, 318; **9**, 135, 136, 138. Elektrisches Leitvermögen in verflüssigtem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $3,6 \times 10^{-10}$ (ermittelt aus der Leitfähigkeit des Ammoniumsalzes) (EULER, BOLIN, *Ph. Ch.* **66**, 75; vgl. HANTZSCH, *B.* **32**, 3069; **35**, 212). Änderung der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation mit NaOH: KORITSCHONER, *Z. Ang.* **20**, 644; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 733. Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge wie eine zweibasische Säure (ENGEL, *A. ch.* [6] **6**, 569). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* **100**, 587; *A. ch.* [6] **7**, 105; WERNER, Ж. **18**, 27; DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 69.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Licht, Elektrizität, Wärme (auch Behandlung mit Kondensationsmitteln in der Wärme). Das in reinem Zustande farblose Resorcin bräunt sich beim Aufbewahren; nach DUNLOP (*C.* **1909** II, 22) tritt die Färbung des Resorcins nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit ein. Zersetzung des Resorcins in Glasflaschen unter der Einw. des Gasglühlichts: SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1906** I, 696. — Verhalten gegen Teslaströme: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **28**, 694. Verhalten bei Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. — Resorcin gibt beim Erhitzen auf 200—220° oder mit $ZnCl_2$ auf 160—180° neben einem braunen fluorescierenden Kondensationsprodukt in geringer Menge die Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ (F: 263°) (S. 810) (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 1451); beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 135—145° wurde neben dem braunen fluorescierenden Produkt und der Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ etwas Umbelliferon erhalten (GRIMAUX, *C. r.* **121**, 88; *Bl.* [3] **13**, 900; R. MEYER, MARX). Ähnliche Produkte entstehen, wenn Resorcin mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt wird (BARTH, WEIDEL, *B.* **10**, 1464; R. MEYER, MARX), ferner bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin (BA., WEI.). Bei längerem Erwärmen von Resorcin mit rauchender Salzsäure und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 85° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (?) (S. 810) (HESSE, *A.* **289**, 62).

Oxydation und Reduktion. Resorcin reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 356; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Kann zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen dienen (STOECKL, VANINO, *Ph. Ch.* **30**, 99; vgl. HENRICH, *B.* **36**, 609). Einw. von Ozon: OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 138. Beim Schmelzen von Resorcin mit Natron entsteht Phloroglucin und daneben etwas Brenzcatechin und 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 504). Resorcin liefert beim Überleiten der Dämpfe über fein verteiltes Nickel in einem raschen Wasserstoffstrom bei 130° in geringer Menge cis(?)-Cyclohexandiol-(1.3) vom Schmelzpunkt 65° (S. 740) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1195; *A. ch.*

[8] 18, 92). Wird die Hydrierung über Nickel bei 250° ausgeführt, so entsteht zunächst Phenol, dann Benzol (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 428). Beim Eintragen von Natriumamalgam im Kohlendioxydstrom in eine siedende wäßr. Lösung von Resorcin entsteht Dihydroresorcin (Syst. No. 667) (MERLING, *A.* 278, 28; Höchster Farbw., D. R. P. 77317; *Frdl.* 4, 1118).

Halogenierung. Leitet man Chlor in eine Lösung von 100 Tln. Resorcin in 250 ccm Eisessig, bis eine Probe erstarrt, so erhält man 2.4.6-Trichlor-resorcin (BENEDIKT, *M.* 4, 224). Leitet man unter Abkühlung Chlor in eine Suspension von Resorcin in der 5—6-fachen Menge Chloroform, bis das zunächst ausgeschiedene 2.4.6-Trichlor-resorcin wieder in Lösung gegangen ist und die Lösung deutlich freies Chlor enthält, so resultiert 2.4.4.6.6-Pentachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* 23, 3777). Dieselbe Verbindung bildet sich bei Einw. von 5 Tln. Kaliumchlorat und überschüssiger Salzsäure auf 2 Tle. Resorcin (STENHOUSE, *A.* 163, 182). Behandelt man Resorcin in 10 Tln. Chloroform längere Zeit mit überschüssigem Chlor, so gelangt man zum 2.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexandion-(1.3) (Syst. No. 667) (ZI., RA., *B.* 24, 912). Beim Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid zu einer Lösung von Resorcin in alkoholfreiem Äther erhält man x-Chlorresorcin (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322). Beim Zusammenreihen von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid erhält man x.x-Dichlor-resorcin (RE., *J. pr.* [2] 17, 328). Erwärmt man Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf dem Wasserbade, so entsteht 2.4.6-Trichlorresorcin (RE., *J. pr.* [2] 17, 336). Läßt man eine Lösung von etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff auf eine Suspension von Resorcin in viel Schwefelkohlenstoff unter Kühlung einwirken, so erhält man 4.6-Dibrom-resorcin (ZEHENTER, *M.* 8, 296, 297). Behandelt man Resorcin in wäßr. Lösung mit Bromwasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 357) oder mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Brom in Salzsäure oder läßt man 3 Mol.-Gew. Brom zu einer Eisessiglösung von Resorcin tropfen (BENEDIKT, *M.* 4, 227), so gelangt man zum 2.4.6-Tribrom-resorcin. Wärmetönung bei der Bildung des 2.4.6-Tribrom-resorcins: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] 43, 544. Bringt man eine wäßr. Resorcinlösung mit 5 Mol.-Gew. Brom zusammen, so entsteht 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (STENHOUSE, *A.* 188, 184). Versetzt man eine Lösung von 10 Tln. Resorcin und 24 Tln. Jod in 60 Tln. Äther allmählich mit ca. 110 Tln. Bleioxyd, so erhält man x-Jod-resorcin (STENHOUSE, *A.* 171, 311). Trägt man in eine wäßr. Resorcinlösung Chlorjod ein, bis sich Jod abzuscheiden beginnt, so erhält man 2.4.6-Trijod-resorcin (MICHAEL, NORTON, *B.* 9, 1752). Dieses entsteht auch, wenn man in eine alkal. stark verdünnte Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin und 7—8 Mol.-Gew. Jodkalium die berechnete Menge Chlorkalklösung fließen läßt und dann mit Salzsäure ansäuert (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 324). Über die Einw. von Jod (in Kaliumjodidlösung) auf alkal. Resorcinlösung vgl.: MESSINGER, VORTMANN, *B.* 22, 2320; BAYER & Co., D. R. P. 52828; *Frdl.* 2, 508; CARSWELL, *Chem. N.* 86, 203. 1 Mol.-Gew. Resorcin verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung 3,135 At.-Gew. Jod (ORLOW, Ж. 38, 1205; *C.* 1907 I, 1194). — Beim Erhitzen von Resorcin mit etwas Natriumnitrit und etwas Wasser auf 110° entsteht ein Farbstoff, welcher ähnlich dem Lackmus mit Alkalien Blaufärbung, mit Säuren Rotfärbung zeigt (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 534; TRAUB, HOCK, *B.* 17, 2615).

Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. KNO_2 auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Essigsäure entsteht 2.4-Dinitroso-resorcin (Formel I) (Syst. No. 716) (FITZ, *B.* 8, 631). Läßt man Nitrit auf einen großen Überschuß von Resorcin in Gegenwart überschüssiger Salzsäure einwirken, so entstehen 4-Nitroso-resorcin (Formel II oder III) (Syst. No. 771), 2.4-Dinitroso-resorcin

I. O, :N·OH, :O, N·OH II. O, ·OH, N·OH III. OH, :O, N·OH IV. HO·, NH, O, ·OH

und ein amorpher Farbstoff, dessen wäßr. Lösung durch Spuren von Alkali blau, durch Spuren von Säuren gelb gefärbt wird (BARBERIO, *G.* 37 II, 577). Behandelt man Resorcin in äther. Lösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, so erhält man als Hauptprodukt Resazurin $C_{12}H_7O_4N$ (s. bei Resorufin) (WESELSKY, *A.* 162, 274; W., BENEDIKT, *M.* 1, 887; 5, 605; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1847), als Nebenprodukte 2-Nitro-resorcin, 4-Nitroresorcin (W., *A.* 164, 1; W., BE., *M.* 1, 888) und Resorufin $C_{12}H_7O_3N$, dem als Leukoverbindung 2.7-Dioxy-phenoxazin (Formel IV) (Syst. No. 4251) entspricht (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* 22, 3022). Beim Zutropfen einer konz. schwefelsauren Lösung von Nitrosylschwefelsäure zu einer wäßr. Lösung von Resorcin erhält man 2.4-Dinitroso-resorcin (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 360). Bei der Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf eine Lösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure bei 140° entsteht Resorufin (BR., KR., *B.* 17, 1850). Durch

Einw. von 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in alkoh. Lösung in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Alkali gewinnt man 4-Nitroso-resorcin als Alkalisalz (Fèvre, *Bl.* [2] **39**, 585; Henrich, *B.* **35**, 4193). Über eine bei der Nitrosierung des Resorcins mit Isoamylnitrit als Nebenprodukt entstehende Verbindung $C_{18}H_{15}O_6N$ (?) vgl. Brunner, Robert, *B.* **18**, 374; vgl. indessen N., D., M., *B.* **22**, 3020. Resorcin liefert beim Erhitzen mit heißer 20%iger Salpetersäure 5,8% Blausäure (Seyewetz, Poizat, *Bl.* [4] **5**, 490). Durch Nitrierung mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure läßt sich Resorcin in 2.4.6-Trinitroresorcin überführen (Stenhouse, *Chem. N.* **28**, 194; *J.* **1871**, 477). Über farbige Produkte, die bei der Einw. von Königwasser und von HBr + HNO_3 auf Resorcin entstehen, vgl. Br., Kr., *B.* **17**, 1873; Br., Chuit, *B.* **21**, 2479.

Einwirkung von Schwefel und von Oxyden und Halogeniden des Schwefels, Selens und Tellurs. Beim Kochen von Resorcin mit Natronlauge und Schwefel resultiert ein amorphes Produkt der Zusammensetzung $(C_6H_4O_2S_2)_x$ (S. 810) (Lange, *B.* **21**, 263; Ewer & Pick, D. R. P. 41514; *Frdl.* **1**, 581). Einw. von Natriumdisulfitlösung auf Resorcin: Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 115335; *C.* **1901** II, 1136; Bucherer, *J. pr.* [2] **69**, 87. Behandelt man Resorcin in der Kälte mit der gleichmolekularen Menge konz. Schwefelsäure, so erhält man Resorcinmonosulfonsäure (Darzens, Dubois, *Bl.* [3] **7**, 713). Beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssiger konz. oder rauchender Schwefelsäure entsteht Resorcindisulfonsäure-(4.6) (Piccard, Humbert, *B.* **9**, 1480; Tedeschi, *B.* **12**, 1267). Bei der Einw. von 45 Tln. $K_2S_2O_7$ auf eine Lösung von 20 Tln. Resorcin und 20 Tln. KOH in 25 Tln. Wasser entstehen die Kaliumsalze der Resorcinmonoschwefelsäure $HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$ und Resorcindischwefelsäure $C_6H_4(O\cdot SO_3H)_2$ (Baumann, *B.* **11**, 1911; *H.* **2**, 341). Einw. von Sulfurylchlorid auf Resorcin s. S. 798. — Selenylchlorid reagiert mit 2 Mol.-Gew. Resorcin in Äther unter Bildung von Selenyldiresorcin $OSe[C_6H_3(OH)_2]_2$ (Syst. No. 580a) (Michaelis, Kunckell, *B.* **30**, 2825). Tellurtetrachlorid gibt beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Resorcin in äther. Lösung Dichlor-tellurodiresorcin $Cl_2Te[C_6H_3(OH)_2]_2$ (Syst. No. 580a) (Rust, *B.* **30**, 2832).

Einwirkung von Ammoniak und anorganischen Ammoniakderivaten. Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine absolut-ätherische Lösung von Resorcin erhält man die Verbindung $NH_3 + C_6H_4(OH)_2$ (Malin, *A.* **138**, 80). Beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und 10%igem Ammoniak auf 200° entsteht m-Amino-phenol (Syst. No. 1840) (Ikuta, *Am.* **15**, 40; Leonhardt & Co., D. R. P. 49060; *Frdl.* **2**, 14). Beim Erhitzen von Resorcin mit Ammonsulfit und Ammoniak auf 125—150° erhält man m-Amino-phenol und m-Phenylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 350). Resorcin liefert beim Erhitzen mit 4 Tln. Calciumchlorid-Ammoniak auf 190—200° 3.3'-Dioxy-diphenylamin (Seyewitz, *C. r.* **109**, 946), auf 280—300° m-Phenylendiamin (Syst. No. 1756) (Seyewitz, *C. r.* **109**, 814). Läßt man eine mit überschüssigem Ammoniak (und Soda) versetzte Resorcinlösung mehrere Tage an der Luft stehen, so bildet sich ein lackmusartiger Farbstoff (Malin, *A.* **138**, 80; vgl. Baker, D. R. P. 40372; *Frdl.* **1**, 564). Schneller erhält man ihn durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf eine ammoniakalische Resorcinlösung (Wurster, *B.* **20**, 2938). Über einen braunen Schwefelfarbstoff, der beim Erhitzen von Resorcin mit NH_3 und S bei 260° entsteht, s. Vidal, D. R. P. 107729; *C.* **1900** I, 1055. Resorcin verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (Baeyer, *B.* **19**, 163). — Beim Erhitzen von Resorcin mit Hydrazinsulfit und Hydrazinhydratlösung auf 120° entsteht m-Dihydrazinobenzol $C_6H_4(NH\cdot NH_2)_2$, das als Benzalverbindung isoliert werden kann (Franzen, Eichler, *J. pr.* [2] **78**, 158).

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf Resorcin. Beim Erhitzen von Resorcin mit überschüssigem PCl_3 entsteht die Verbindung $C_6H_4(O\cdot PCl_2)_2$ (S. 819) (Knauer, *B.* **27**, 2566). Beim Erhitzen mit überschüssigem $POCl_3$ entsteht die Verbindung $C_6H_4(O\cdot POCl_2)_2$ (S. 819) (Kn., *B.* **27**, 2567). Erwärmt man Resorcin mit überschüssigem PCl_5 und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Phosphorsäure-tris-[3-oxy-phenyl]-ester (Secretant, *Bl.* [3] **15**, 363). Beim Eintragen von 2 Tln. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Tl. Resorcin in Schwefelkohlenstoff entsteht die Verbindung $C_6H_4(O\cdot AlCl_2)_2$ (Claus, Mercklin, *B.* **18**, 2934). — Läßt man Mercuriacetat auf überschüssiges Resorcin in wäßr. Lösung einwirken und gießt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit in Kochsalzlösung, so fällt ein Gemenge der Verbindungen $(HO)_2C_6H_3\cdot HgCl$ und $(HO)_2C_6H_2(HgCl)_2$ (Syst. No. 2351) aus (Dimroth, Metzger, *B.* **35**, 2865). Durch Kochen von Resorcin mit Mercuriacetat in Eisessiglösung erhält man die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}Hg$ (Syst. No. 2351) (Leys, *C.* **1905** I, 1531). Einw. von $TiCl_4$ auf Resorcin: Lévy, *A. ch.* [6] **25**, 500. —

Fuselölamylen (Bd. I, S. 214) kondensiert sich mit Resorcin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Bildung von Di-tert.-amyl-resorcin $(C_5H_{11})_2C_6H_2(OH)_2$ (Koenigs, Mai, *B.* **25**, 2653; vgl. K., Carl, *B.* **24**, 3894).

Beispiele für die Einwirkung halogenierter und nitrierter Kohlenwasserstoffe. Beim Erwärmen von 75 g Resorcin mit der 16 g Natrium entsprechenden Menge Natriumäthylat und 125 g Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbade erhält man Resorcin-mono- und -diäthyläther (KIETAIBL, *M.* **19**, 537). Bei langem Kochen von Resorcin mit einem Überschuß von Äthyljodid und alkoh. Kali entstehen neben dem Resorcindiäthyläther ein Gemisch von Verbindungen der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 300, 304), in dem ein Äthylresorcindiäthyläther durch Überführung in einen Nitroso-äthyl-resorcin-monoäthyläther (Syst. No. 775) nachgewiesen wurde (KRAUS, *M.* **12**, 374), und der Äthyläther des 1.1.3-Triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-ons-(6) $HC{<}{\substack{CH\cdot C(C_2H_5)\\CO\cdot C(C_2H_5)_2}}{>}C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 741) (H., Z.). Erhitzt man 11 g Resorcin mit 27 g tert. Butylchlorid und 2 g sublimiertem Eisenchlorid im Kohlendioxydstrom, so erhält man Di-tert.-butyl-resorcin (F: 119,5°); arbeitet man aber im Luftstrom, so erhält man den Mono-tert.-butyläther eines isomeren Di-tert.-butyl-resorcins (F: 116—118°); die Kondensation von tert. Butylchlorid mit Resorcin in Gegenwart von $AlCl_3$ ergibt das Di-tert.-butyl-resorcin vom Schmelzpunkt 116—118° (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2424; Ж. **34**, 622; *C.* **1902** II, 1198). Läßt man Resorcin mit 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung stehen, so erhält man Resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3586). Bei gelindem Erwärmen von Resorcin mit Benzylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{36}H_{18}O_4$ (rotes amorphes Pulver; löslich in Alkalien mit grüner Fluorescenz) (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 310). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Resorcin in Benzollösung in Gegenwart von Zink wurden erhalten eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_2$ (Nadeln, F: 74—76°, löslich in Natronlauge) und eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ (zähes Öl) (BAKUNIN, ALFANO, *G.* **37** II, 250). Bei Einw. von Benzylbromid auf Resorcin in Gegenwart von Kalilauge entsteht Resorcindibenzyläther, neben amorphen Produkten (A. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 376). — Erwärmt man Äthylidenchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin und 2 Mol.-Gew. KOH in Wasser auf 120°, so erhält man Acetaldehyd-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal (FOSSE, ETTLINGER, *C. r.* **130**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 518). Beim Erwärmen von Resorcin mit Chloroform und verd. Natronlauge bilden sich Resorcylaldehyd (2.4-Dioxy-benzaldehyd) (Syst. No. 772) und Resorcindialdehyd $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$ (Syst. No. 799) (TIEMANN, LEWY, *B.* **10**, 2212). Bei einwöchigem Erwärmen von Methylchloroform mit 3 Mol.-Gew. Resorcin und 3 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung entsteht Orthoessigsäure-tris-[3-oxy-phenyl]-ester $CH_3\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot OH)_3$ (HEIBER, *B.* **24**, 3684). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Resorcin mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid auf 180—190° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Natronlauge erhält man Resorcinbenzein $HO\cdot C_6H_3{<}{\substack{C(C_6H_5)\\O}}{>}C_6H_3{:}O$ (Syst. No. 2518) (DOEBNER, *A.* **217**, 234; KEHRMANN, DENGLER, *B.* **42**, 873). Beim Kochen von Benzotrichlorid mit wäßr. Resorcinlösung bildet sich 2.4-Dioxy-benzophenon (Syst. No. 779) neben etwas Resorcinbenzein (KOMAROWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1998).

Beim Erhitzen eines Gemisches von Resorcin mit der halben Menge Nitrobenzol und mit konz. Schwefelsäure auf 170° entsteht Resorufin neben 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (BRUNNER, *B.* **15**, 174; **17**, 1850; BRU., KRÄMER, *B.* **17**, 1867). Durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und Schwefel erhält man grüne bis grünblaue Schwefelfarbstoffe (v. FISCHER, D. R. P. 170132; *C.* **1906** I, 1812). Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf Resorcin s. o.

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol und 1 Mol.-Gew. Kaliumdisulfat auf 170° erhält man Resorcinmonomethyläther neben einer sehr geringen Menge Resorcindimethyläther (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 151; MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **61**, 109, 112). Bringt man eine Lösung von Resorcin in der 6—8-fachen Menge Methylalkohol mit auf 140—145° erhitzter β-Naphthalinsulfonsäure zusammen, so entstehen reichliche Mengen von Resorcindimethyläther neben Resorcinmonomethyläther (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 19). Auch durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit je 2 Mol.-Gew. methylschwefelsaurem Kalium und Ätzkali auf ca. 160° erhält man Resorcinmono- und -dimethyläther (HABERMANN, *B.* **10**, 868). Beim Schütteln von 11 g Resorcin mit 30 ccm Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht Resorcindimethyläther (VERMEULEN, *R.* **25**, 28).

Beispiele für die Einwirkung von Oxoverbindungen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. 1 Mol.-Gew. Formaldehyd kondensiert sich mit 2 Mol.-Gew. Resorcin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von verd. Salzsäure oder Schwefelsäure zu 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan (Syst. No. 597) (N. CARO, *B.* **25**, 947; MÖHLAU, KOCH, *B.* **27**, 2888; vgl. NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81). Über ein unlösliches amorphes Kondensationsprodukt, das beim Kochen von Resorcin mit Formaldehyd in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht, vgl. SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908** II, 1022. Über ein amorphes ammoniakhaltiges Kondensationsprodukt aus Resorcin, Formaldehyd und Ammoniak vgl. SPEIER, D. R. P. 99570; *C.* **1899** I, 462. Über ein rotes, krystallinisches, jodhaltiges Kondensationsprodukt aus Resorcin, Form-

aldehyd und Jod vgl. WEISS, HOROWITZ, D. R. P. 209911; *C.* **1909** I, 1786. Reaktion zwischen Resorcin und Methylendianilin s. S. 806. Resorcin läßt sich durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes in Resorcylaldehyd überführen (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Acetaldehyd reagiert mit Resorcin in sehr verd. Schwefelsäure in der Kälte unter Bildung von Acetaldehyd-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$ (CAUSSE, *A. ch.* [7] 1, 99; vgl. MÖHLAU, KOCH, *B.* **27**, 2892). Resorcin gibt beim Erwärmen mit Chloralhydrat und $KHSO_4$-Lösung das Lacton der 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (Formel: HO·C₆H₃(OH)·CH(—CO—O—)·C₆H₃·OH) (Syst. No. 2556) (HEWITT, POPE, *Soc.* **69**, 1265; **71**, 1084; vgl. CAUSSE, *A. ch.* [7] 1, 107; MICHAEL, COMEY, *Am.* **5**, 350). Resorcin liefert mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure Aceton-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal (CAUSSE, *Bl.* [3] 7, 564). Leitet man in eine Suspension von Knallquecksilber in einer äther. Resorcinlösung unter Kühlung HCl ein und gießt nach längerem Stehen in Eiswasser, so erhält man Resorcylaldehydoxim (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1443; ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). — Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Resorcin und 1 Tl. Benzaldehyd in 3 Tln. Alkohol mit 1 Tropfen Salzsäure entstehen zwei Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4$ (s. bei Umwandlungsprodukten des Benzaldehyds, Syst. No. 622) (MICHAEL, *Am.* **5**, 340; MI., RYDER, *B.* **19**, 1388; vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1178). m-Nitro-benzaldehyd kondensiert sich mit Resorcin beim Erhitzen auf 150° zu m-Nitro-benzyliden-diresorcin $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$ (VARDA, ZENONI, *G.* **21** I, 180). 1 Mol.-Gew. 1.2-Dichlor-3-oxo-inden $C_6H_4<^{CO}_{CCl}>CCl$ gibt mit 2 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in kalter alkoh. Lösung 2-Chlor-1-[3-oxy-phenoxy]-3-oxo-inden (Formel I) (Syst. No. 750) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 922). Bei Zusatz einer konz. alkoh. Lösung von ca. 1½ Mol.-Gew. Resorcin und 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat zur kochenden Lösung von 1 Mol.-Gew. 1.2-Dichlor-3-oxo-inden erhält man eine

I. $C_6H_4<^{CO}_{C(O \cdot C_6H_4 \cdot OH)}>CCl$ II. III.

Verbindung der Formel II oder III (Syst. No. 2516) (LIEB., *B.* **32**, 923). ms-Brom-anthron (Syst. No. 654) reagiert mit Resorcin beim Kochen in Benzollösung unter Bildung von ms-Dioxyphenyl-anthron $C_6H_4<^{CH[C_6H_3(OH)_2]}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 784) (LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1798).

Leitet man in eine gekühlte Eisessiglösung gleichmolekularer Mengen Resorcin und Acetylaceton HCl ein, so erhält man das 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumchlorid (Formel: HO·C₆H₃<O(Cl)·C·CH₃ / C(CH₃):CH>) (Syst. No. 2402) (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1198). Analog entsteht mit Benzoylaceton 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2406) (BÜ., WA., *B.* **34**, 1786). Resorcin verbindet sich mit Chinon in Benzollösung zu einer tiefgefärbten Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ (Syst. No. 671) (NIETZKI, *A.* **215**, 136). Versetzt man die Lösung von Resorcin und Chinon in Eisessig mit etwas verd. Schwefelsäure, so entsteht [3-Oxy-phenyl]-[2.5-dioxy-phenyl]-äther $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2$ (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2568; D. R. P. 96565; *C.* **1898** II, 157). Erwärmt man eine Lösung von Resorcin und Chinonoxim oder Chinonchlorimid in konz. Schwefelsäure, so entsteht Resorufin (Syst. No. 4251) (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* **22**, 3035). Erhitzt man Resorcin mit Benzil, zweckmäßig bei Gegenwart von trocknem Natriumsulfat auf 180—220°, so erhält man als Hauptprodukt das Lacton der 2.4-Dioxy-triphenyl-

IV. HO·C₆H₃<O / C(C₆H₅)₂>CO V. OC<O / (C₆H₅)₂C>C₆H₃·O·C₆H₃<O / C(C₆H₅)₂>CO VI. (OH)C₆H₃<O / C(C₆H₅)₂>CO

methan-α-carbonsäure (Formel IV) (Syst. No. 2518), daneben die Verbindung der Formel V (Syst. No. 2518), das Lacton der 2.6-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (Formel VI) (Syst. No. 2518), Resorcinbenzein (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2518) sowie amorphe, in alkal. Lösung fluorescierende Substanzen (H. v. LIEBIG, *B.* **36**, 3047; *J. pr.* [2] **72**, 110, 141; **76**, 367). Über die Kondensation von Resorcin mit Benzil bei Gegenwart von K_2CO_3 vgl. H. v. LIEBIG, HURT, *B.* **36**, 3051; v. L., *J. pr.* [2] **74**, 345; **76**, 367; *A.* **360**, 173. — Resorcin liefert mit β-Naphthochinon in Eisessiglösung bei Gegen-

wart von etwas verd. Schwefelsäure [3-Oxy-phenyl]-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-äther $HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_{10}H_5(OH)_2$ (Syst. No. 583) (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2567; D. R. P. 96565; *C.* **1898** II, 157). Kocht man Resorcin und 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit Natriumäthylat in Alkohol, so bildet sich die Verbindung der Formel I (Syst. No. 2538) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 924). — Resorcin kondensiert sich mit Anthrachinon in Gegenwart von Chlorzink bei 180° unter Bildung der Verbindung der Formel II (Syst. No. 2544)

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

(SCHARWIN, KUSNEZOW, *B.* **36**, 2022; vgl. DEICHLER, D. R. P. 108836; *C.* **1900** I, 1212). Kocht man äquimolekulare Mengen Resorcin und Phenanthrenchinon 4 Stdn. in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine bei 215° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$ (Syst. No. 680) (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360).

Darstellung eines Beizenfarbstoffs durch Erwärmen von 2.4-Dinitroso-resorcin mit Resorcin und Salzsäure: POIRRIER, EHRMANN, *C.* **1906** II, 371. Naphthacendichinon

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

(Formel III) gibt, mit der gleichmolekularen Menge Resorcin in Eisessiglösung erhitzt, die Verbindung der Formel IV (Syst. No. 859) (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 464).

Kocht man gleichmolekulare Mengen Resorcin und Salicylaldehyd in wäßr.-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure, so entstehen 2 Verbindungen $C_{13}H_7O_3(OH)_3$, die als Acetylderivate $C_{19}H_{16}O_6$ (s. bei Salicylaldehyd, Syst. No. 744) isoliert werden (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2736). Beim Erhitzen von Resorcin mit der gleichen Menge Benzoin auf 180° entsteht die Verbindung $\frac{C_6H_5\cdot CH(OH)}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}>O$ (?) (s. bei Benzoin). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Resorcin und Benzoin mit 73%iger Schwefelsäure auf 160° erhält man die Verbindung

[Strukturformel] oder [Strukturformel]

(Syst. No. 2688); erhitzt man 3 Mol.-Gew. Resorcin mit 1 Mol.-Gew. Benzoin und 73%iger Schwefelsäure auf 120—130°, so entsteht 6 oder 4-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron (Syst. No. 2393) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1040). 4-Nitroso-resorcin reagiert mit Resorcin bei Zusatz von Schwefelsäure unter Bildung von Resorufin (Syst. No. 4251) (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 593). Behandelt man gleichmolekulare Mengen von 4-Nitroso-resorcin und Resorcin in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. MnO_2 und 2 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure, so erhält man Resazurin (Syst. No. 4251) (NIETZKI, *B.* **24**, 3367). Beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-benzophenon mit Resorcin und $ZnCl_2$ erhält man Resorcinbenzein (Syst. No. 2518) (KOMAROWSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1998). 3.5-Dimethoxy-benzoylacetophenon kondensiert sich mit Resorcin beim Einleiten von HCl in die Eisessiglösung zum 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2447) (BÜLOW, RIESS, *B.* **36**, 2296). Arabinose verbindet sich mit der gleichmolekularen Menge Resorcin bei Gegenwart von Salzsäure zu der Verbindung $C_{11}H_{14}O_6$ (S. 810—811) (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1356). Analog liefert Glykose mit Resorcin die Verbindung $C_{12}H_{16}O_7$ (S. 811) (E. FI., JE.).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Ameisensäure mit 2 Tln. Resorcin und 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 140—145° entsteht Resaurin $C_{19}H_{14}O_6$ (Syst. No. 854) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 151; NE., SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 547). Sättigt man eine Lösung von 10 g Resorcin und 5 ccm Blausäure in absol. Äther mit HCl, so entsteht das salzsaure Imid des Resorcylaldehyds, das mit kochendem Wasser den Aldehyd (Syst. No. 772) liefert (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 278; G., *A.* **357**, 320, 336; BAYER & Co., D. R. P. 106508; *C.* **1900** I, 742; vgl. G., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768). Reaktion zwischen Resorcin und Formanilid s. S. 806. Durch Erhitzen von 1 Tl. Resorcin mit 1½ Tln. Eisessig und 1½ Tln. $ZnCl_2$, wobei man die Temperatur auf höchstens 150° halten muß, erhält man Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton (Resacetophenon) (Syst. No. 775) (NE., SI., *J. pr.* [2] **23**,

147). Erhitzt man längere Zeit auf 150° oder geht man mit der Temperatur höher, indem man die Menge des Zinkchlorids im Verhältnis zu der des Eisessigs erhöht (1 Tl. Resorcin, 2 Tle. Eisessig und 3 Tle. Zinkchlorid), so erhält man Resacetein (Anhydro-7-oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol) (Syst. No. 2441) neben „Acetfluorescein" $C_{24}H_{18}O_5$ (S. 811) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 539, 541; BÜLOW, *B.* **33**, 733). Einwirkung von Quecksilberacetat auf Resorcin s. S. 799. Resorcin läßt sich durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Eisessig bei ca. 40° in Resorcinmonoacetat überführen (KNOLL & Co., D. R. P. 103857; *C.* **1899** II, 948). Beim Erhitzen von Resorcin mit Acetylchlorid auf 100° entsteht Resorcindiacetat (MALIN, *A.* **138**, 78). Bei Einw. von Acetylchlorid auf Resorcin in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Monoacetoresorcin (Resacetophenon) $(CH_3 \cdot CO)^1C_6H_3(OH)_2^{2.4}$ und Diacetoresorcin $(CH_3 \cdot CO)_2^{1.3}C_6H_2(OH)_2^{4.6}$ (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597), während man mittels sublimierten Eisenchlorids nur Diacetoresorcin erhält (NENCKI, *B.* **30**, 1767). Beim Erhitzen von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge bildet sich Resorcin-O.O-diessigsäure (GABRIEL, *B.* **12**, 1640). Beim Kochen von Resorcinnatrium mit Chloressigsäureäthylester oder Bromessigsäureäthylester in alkoh. Lösung bilden sich Resorcin-O-essigsäure-äthylester und Resorcin-O.O-diessigsäure-diäthylester (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1222, 1225; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2791). Beim Erhitzen von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, 2 Mol.-Gew. Chloracetamid und mit Natriumjodid in alkoh. Lösung entsteht Resorcin-O.O-diessigsäure-diamid (EINHORN, GÖTTLER, *A.* **361**, 149). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. des Dinatriumsalzes des Resorcins mit 2 Mol.-Gew. α-Brom-propionylbromid in Benzol erhält man Resorcin-bis-[α-brom-propionat] (BI., FRÖ., *B.* **40**, 2793). Durch Erwärmen von 5 g Resorcin mit 11 g Benzoesäure und 13 g $POCl_3$ gelangt man zum Resorcindibenzoat (Syst. No. 901) (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 64). Bei kurzem Erhitzen von 1 Tl. Resorcin mit $1^1/_2$ Tln. Benzoesäure und $1^1/_2$ Tln. $ZnCl_2$ auf 160° entsteht 2.4-Dioxy-benzophenon (Syst. No. 779), neben etwas Resorcinbenzein (Syst. No. 2518) (KOMAROWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1998). Letzteres wird Hauptprodukt, wenn man 2 Tle. Resorcin mit 1 Tl. Benzoesäure und $^1/_2$ Tl. $ZnCl_2$ längere Zeit auf 170—180° erhitzt (COHN, *J. pr.* [2] **48**, 387). Beim Erhitzen von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid entsteht hauptsächlich Resorcindibenzoat (MALIN, *A.* **138**, 78; DOEBNER, STACKMANN, *B.* **11**, 2270). Zusatz von etwas Zinkstaub beschleunigt die Reaktion (ERRERA, *G.* **15**, 261). Läßt man Sodalösung zu einer Suspension von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin fließen, so bildet sich Resorcinmonobenzoat (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Beim Schütteln von Resorcin mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge entsteht Resorcindibenzoat (SKRAUP, *M.* **10**, 390). Resorcin liefert in Pyridinlösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid hauptsächlich das Dibenzoat; nebenher entsteht etwas Monobenzoat (EI., HO., *A.* **301**, 104). Beim Erhitzen von Resorcin mit Phenylessigsäure und $ZnCl_2$ auf höchstens 150° bildet sich [2.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton (Syst. No. 779) (FINZI, *M.* **26**, 1123). Ebendieses entsteht aus Phenylessigsäurechlorid und Resorcin in Nitrobenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (FINZI). Durch kurzes Erhitzen von 20 g Resorcin, 30 g Zimtsäure und 20 g $ZnCl_2$ auf 140—150° gewinnt man [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton (Syst. No. 780) (BARGELLINI, MARANTONIO, *R. A. L.* [5] **17** II, 124; *G.* **38** II, 521). Erhitzt man 22 g Resorcin mit 15 g Zimtsäure + 5 g $ZnCl_2$ auf 170—180°, so erhält man eine Verbindung $C_{21}H_{16}O_5$ (s. bei Zimtsäure, Syst. No. 948) (COHN, *J. pr.* [2] **48**, 406). Bei Einw. von Zimtsäure oder Allozimtsäure auf Resorcin in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 7-Oxy-4-phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2514) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **24**, 2585; **25**, 958).

HO· [Benzolring] —O— CO, CH(C₆H₅)—CH₂

Durch 3-stdg. Erhitzen von Resorcin mit der doppelten Menge entwässerter Oxalsäure auf 150—160° erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{12}O_6$ (S. 811) (v. GEORGIEVICS, *C.* **1899** I, 254). Bei 2—3-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen Resorcin und entwässerter Oxalsäure im Druckrohr auf 200° entsteht „Resorcinoxalein" $C_{20}H_{14}O_7$ (S. 811) (CLAUS, *B.* **10**, 1305; **14**, 2563). Erwärmt man 2 Mol.-Gew. Resorcin mit 1 Mol.-Gew. krystallisierter Oxalsäure und mit konz. Schwefelsäure auf 120°, so erhält man eine Verbindung $C_{14}H_8O_5$ (S. 812) und eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_7$ (S. 812) (GUKASSIANZ, *B.* **11**, 1186; HEWITT, PITT, *Soc.* **75**, 520). Erstere entsteht in besserer Ausbeute durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure mit geschmolzenem Zinkchlorid auf 150° (v. GEORGIEVICS, *Mitt. Technolog. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 370). Resorcin gibt mit Oxalsäurediäthylester + Natriumäthylat eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_6$ (S. 812) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 510). Beim Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäurediphenylester entsteht polymeres Resorcinoxalat $(C_8H_4O_4)x$ (S. 812) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3454). Durch Kondensation von Resorcin mit Natriummalonsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 7-Oxy-4-methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2624) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 469). Durch Kondensation von Resorcin mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man Succinylfluorescein

HO·⟨⟩·O·⟨⟩·OH ; C ; H_2C O ; H_2C—CO hezw. HO·⟨⟩·O·⟨⟩:O ; C ; $CH_2·CH_2·CO_2H$

(Syst. No. 2831) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 153). Erhitzt man 5 Tle. Phthalsäureanhydrid und 7 Tle. Resorcin auf 195—200°, so erhält man Fluorescein

HO·⟨⟩·O·⟨⟩·OH ; C ; $C_6H_4<^{O}_{CO}>$ bezw. HO·⟨⟩·O·⟨⟩:O ; C ; $C_6H_4·CO_2H$

(Syst. No. 2835) (BAEYER, *A.* **183**, 3). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalimid mit 2 Mol.-Gew. Resorcin und konz. Schwefelsäure entsteht eine Verhindung $C_{20}H_{13}O_5NS$ (s. bei Phthalimid, Syst. No. 3207) (REESE, D. R. P. 44268; *Frdl.* **2**, 487; OSTERSETZER, *M.* **11**, 424). Über Darst. von Schwefelfarbstoffen durch Verschmelzen von Resorcin mit Phthalsäure oder gechlorten Phthalsäuren und Schwefel hei Temperaturen über 200° vgl. WICHELHAUS, *B.* **40**, 128. Darst. eines Farbstoffs durch Erhitzen von Resorcin mit Benzylchlorid, Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure: REVERDIN, *J.* **1877**, 1234. Kondensation von Resorcin mit Hemimellitsäureanhydrid: GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 236.

Erhitzt man 1 Tl. Resorcin mit 4 Tln. Ammoniumcarhonat und 5 Tln. Wasser im Druckrohr auf ca. 120—130°, so erhält man 2.4-Dioxy-benzoesäure (β-Resorcylsäure), 2.6-Dioxy-benzoesäure (γ-Resorcylsäure) (Syst. No. 1105) und 2.4- oder 4.6-Dioxy-henzol-dicarbonsäure-(1.3) (α-Resodicarbonsäure) (Syst. No. 1163) (SENHOFER, BRUNNER, *J.* **1880**, 835; vgl. TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2356). In einer Aushente von 80% des angewandten Resorcins gewinnt man β-Resorcylsäure, wenn man Resorcin mit 5 Tln. $KHCO_3$ und 10 Tln. Wasser am Rückflußkühler 1½ Stdn. erwärmt und zuletzt die Flüssigkeit rasch aufkocht (BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 1985). Erhitzt man Resorcin mit 2 Tln. $KHCO_3$ und 2 Tln. Glycerin (D: 1,26) im Kohlendioxydstrom 18 Stdn. auf 210°, so entsteht viel α-Resodicarbonsäure, nehen β- und wenig γ-Resorcylsäure (BRUNNER, *A.* **351**, 320). Durch Erhitzen von Diphenylcarhonat mit Resorcin erhält man ein polymeres Resorcincarhonat $(C_7H_4O_3)_x$ (S. 813) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3435). Die Dinatriumverbindung des Resorcins gibt mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in Alkohol oder Äther Resorcin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester (M. WALLACH, *A.* **226**, 84). Läßt man auf die Kaliumverhindung des Resorcins Chlorameisensäureäthylester tropfen, so entstehen unter Entwicklung von CO_2 Resorcinmono- und -diäthyläther (BENDER, CUSTER, *B.* **13**, 697). Beim Einleiten von Phosgen in eine eisgekühlte Lösung von Resorcin in Pyridin entsteht ein polymeres Resorcincarbonat $(C_7H_4O_3)_x$ (EINHORN, *A.* **300**, 138, 152; vgl. BIRNBAUM, LURIE, *B.* **14**, 1754). Carhamidsäurechlorid reagiert mit Resorcin unter Bildung von Resorcin-O.O-dicarbonsäure-diamid (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). Bei Einw. von Cyansäure auf äther. Resorcinlösung hildet sich Allophansäure-[3-oxy-phenyl]-ester $HO·C_6H_4·O·CO·NH·CO·NH_2$ (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1579). Phenylisocyanat gibt beim Erhitzen mit Resorcin auf 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2429) oder hesser beim Erwärmen in äther. Lösung bei Gegenwart von etwas Natrium (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 378) Resorcin-O.O-dicarhonsäure-dianilid $C_6H_4(O·CO·NH·C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1625). Einw. von Harnstoff auf Resorcin hei 250°: BIRNBAUM, LURIE, *B.* **13**, 1619. Beim Erhitzen von Resorcin mit Kaliumxanthogenat und wenig Alkohol auf 100° entsteht 2.4-Dioxy-dithiohenzoesäure $(HO)_2C_6H_3·CS_2H$ (Syst. No. 1105) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **9**, 305; LIPPMANN, *M.* **10**, 617). Auch bei 1 bis 2-tägigem Erwärmen von Resorcin mit Schwefelkohlenstoff und verd. Kaliumsulfidlösung auf dem Wasserbade erhält man 2.4-Dioxy-dithiobenzoesäure (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 415), desgl. beim Erhitzen mit der doppelten Menge K_2CS_3 auf 100° (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **13**, 626). Erhitzt man 8 Tle. Salicylsäure und 15 Tle. Resorcin auf 195—200°, so erhält man 2.6.2'-Trioxy-benzophenon (Syst. No. 802) (MICHAEL, *Am.* **5**, 89; vgl. DREHER, v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 71). Beim Erhitzen gleicher Teile Salicylsäure und Resorcin mit $ZnCl_2$ erhält man 1-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (MICHAEL, *Am.* **5**, 91). Eben dieses entsteht auch neben geringen Mengen des 3-Oxy-xanthons (Syst. No. 2514) beim Destillieren von Resorcin und Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, NESSLER, *B.* **24**, 1895, 3981). Durch Erwärmen gleichmolekularer Mengen Resorcin und Salicylsäure in Toluollösung mit $POCl_3$ erhält man im wesentlichen Resorcinmonosalicylat neben Resorcindisalicylat (v. NENCKI, Chem. Fahr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135; BAUMEISTER *B.* **26**, 79). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und mit $POCl_3$ auf ca. 120° gewinnt man Resorcindisalicylat (v. NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 135; BAUMEISTER, *B.* **26**, 79). Durch Erhitzen gleicher

Teile sog. Salicylmetaphosphorsäure (Syst. No. 1057), [d. i. das Produkt der Einw. von P_2O_5 auf Salicylsäure (P. SCHULTZE, D. R. P. 75830; *Frdl.* 1, 153)] mit Resorcin erhält man „Resorcinsalicylein" $C_{19}H_{14}O_5$ (s. bei Salicylsäure, Syst. No. 1057) (P. SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 199). Durch Erhitzen von Salicylsäurephenylester mit der gleichmolekularen Menge Resorcin gewinnt man Resorcinmonosalicylat (COHN, D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612; *J. pr.* [2] **61**, 549). Beim Verschmelzen von p-Oxy-benzoesäure mit Resorcin und $ZnCl_2$ bei 160° entsteht 2.4.4'-Trioxy-benzophenon (Syst. No. 802) (KOMAROWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1999). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Resorcin und 73%₀iger Schwefelsäure erhält man das Lacton der 2.4-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (s. nebenst. Formel) (Syst. No. 2514) und eine geringe Menge des Lactons der 2.6-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 2514) (SIMONIS, *B.* **31**, 2826; vgl. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 96). Benzilsäure reagiert mit Resorcin bei 180—200° unter Bildung des Lactons der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 2518) (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1646). Protocatechusäure liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge Resorcin und mit $ZnCl_2$ auf ca. 150° 2.4.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon (Syst. No. 828) (KOM., v. KOS., *B.* **27**, 2000; Höchster Farbw., D. R. P. 72446; *Frdl.* **3**, 272; NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2593). Durch Destillation von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin und Essigsäureanhydrid erhält man 1.7-Dioxy-xanthon (Euxanthon) (Syst. No. 2535) (v. KOSTANECKI, NESSLER, *B.* **24**, 3983). Beim Erhitzen von Ferulasäure mit Resorcin und 55%₀iger Schwefelsäure im Druckrohr entsteht 7-Oxy-cumarin (Umbelliferon) (Syst. No. 2511) (TSCHIRCH, POLÁŠEK, *Ar.* **235**. 128). Auch beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen Resorcin und Äpfelsäure mit konz. Schwefelsäure entsteht Umbelliferon (v. PECHMANN, *B.* **17**, 932). Gallussäure kondensiert sich mit Resorcin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ zu 2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-benzophenon (Syst. No. 850) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 481, 482). Einw. von Weinsäure und konz. Schwefelsäure auf Resorcin bei 165—168°: FRAUDE, *B.* **14**, 2558. Erhitzt man bei 150° getrocknete Citronensäure mit der gleichen Menge Resorcin und mit konz. Schwefelsäure auf 180°, so erhält man 7-Oxy-4-methyl-cumarin (β-Methyl-umbelliferon) (Syst. No. 2511) (WITTENBERG, *J. pr.* [2] **24**, 125).

$C_6H_5\cdot CH$—$C_6H_3(OH)$—O—CO (Lacton-Formel)

Beim Erwärmen von wäßr. Glyoxylsäurelösung mit Resorcin auf dem Wasserbade entsteht 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 2556) (CAUSSE, *A. ch.* [7] **1**, 111). Natriumformylessigsäureäthylester reagiert mit Resorcin in Alkohol unter Bildung von Umbelliferon (Syst. No. 2511) (v. PECHMANN, *A.* **264**, 284; MICHAEL, *B.* **29**, 1794). Beim Erhitzen von Resorcin mit Acetessigester und $ZnCl_2$ auf 150° entsteht 7-Oxy-4-methyl-cumarin (β-Methyl-umbelliferon) (Syst. No. 2511) (W. SCHMID, *J. pr.* [2] **25**, 82; MICHAEL, *Am.* **5**, 434). Dieses entsteht auch aus Resorcin und Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2122). Auch beim Stehenlassen von Natriumacetessigester mit Resorcin in alkoh. Lösung erhält man 7-Oxy-4-methyl-cumarin (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 454). α-Chlor-acetessigester kondensiert sich mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 0—5° zu 3-Chlor-7-oxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2511) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 357). Bei Einw. von α-Chlor-acetessigester auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in alkoh. Lösung in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat bildet sich 6-Oxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (s. nebenst. Form.) (Syst. No. 2614) (HANTZSCH, *B.* **19**, 2928). Mit 2 Mol.-Gew. α-Chlor-acetessigester kondensiert sich Resorcin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat zu den beiden Verbindungen

HO·C_6H_3<O>$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, =C·CH_3 (Formel)

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$(O)=C(CH_3)—C_6H_2—C(CH_3)=C($CO_2\cdot C_5H_5$)(O) und $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$=C(CH_3)—C_6H_2(O)—C·CH_3=C(O)·$CO_2\cdot C_2H_5$ (Formeln)

(Syst. No. 2874) (HANTZSCH, *B.* **19**, 2930). Resorcin liefert mit Natrium-α-formyl-propionsäureester 7-Oxy-3-methyl-cumarin (α-Methyl-umbelliferon) (Syst. No. 2511) (MICHAEL, *B.* **29**, 1794; **38**, 2099). Durch Kondensation von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Resorcin mittels konz. Schwefelsäure erhält man die Verbindung der Formel I (Syst. No. 2512) (DIECKMANN, *A.* **317**, 109). Phthalaldehydsäure kondensiert sich mit Resorcin bei Gegenwart von 58%₀iger Schwefelsäure bei —10° zum [2.4-Dioxy-phenyl]-phthalid, Formel II

I. HO·C_6H_3<O·CO, C<C—CH_2, $CH_2\cdot CH_2$>CH_2 II. C_6H_4<CH(—C_6H_3(OH)·OH)>O, CO (Formeln)

(Syst. No. 2535) (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* **27**, 2637). Resorcin kondensiert sich mit der gleichmolekularen Menge Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 7-Oxy-4-phenyl-cumarin (β-Phenyl-umbelliferon) (Syst. No. 2515) (v. PECHMANN,

Duisberg, *B.* **16**, 2126; v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 356). „Benzoacetodinitril" $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ und Resorcin kondensieren sich bei Einw. von HCl zu 7-Oxy-2-phenyl-chromon (Formel I) (Syst. No. 2515) (E. v. Meyer, *J. pr.* [2] **67**, 342). Beim Erhitzen von

I. HO·C₆H₃ ·O·C·C₆H₅ / ·CO·CH

II. C_6H_5 >C< $C_6H_3(OH)_2$ / >O / CO

III. HO· ·O·C·C₆H₅ (Cl) / ·C·CH (CO₂H)

o-Benzoyl-benzoesäure mit Resorcin auf 195—200° erhält man das Phenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-phthalid, Formel II (Syst. No. 2539), neben dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und einer fluorescierenden Substanz (v. Pechmann, *B.* **14**, 1860). Resorcin reagiert mit Benzoylbrenztraubensäure beim Einleiten von HCl in die 60—80° heiße Eisessiglösung unter Bildung von 7-Oxy-2-phenyl-4-carboxy-benzopyroxoniumchlorid (Formel III) (Syst. No. 2615) (Bülow, Wagner, *B.* **36**, 1947). Aus Benzoylacetessigester und Resorcin entsteht bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4-phenyl-cumarin (Syst. No. 2515) (v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 356). Resorcin kondensiert sich mit Oxalessigsäurediäthylester bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung zu 7-Oxy-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (Umbelliferon-β-carbonsäureäthylester) (v. Pechmann, Graeger, *B.* **34**, 378). Durch Kondensation von Resorcin mit Acetondicarbonsäure mittels konz. Schwefelsäure erhält man die Säure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2624) (v. Pechmann, *A.* **261**, 167). Beim Erhitzen von 2′.4′-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Resorcin entsteht Fluorescein (Baeyer, *A.* **183**, 25).

HO· ·O·CO / ·C·CH / $CH_2\cdot CO_2H$

Beispiele für die Einwirkung von Sulfonsäuren sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Benzolsulfonsäurechlorid gibt bei Einw. auf eine Lösung von Resorcin in verd. Natronlauge Resorcin-O.O-dibenzolsulfonat $C_6H_4(O_3S\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1520) (Georgescu, *B.* **24**, 417). Erhitzt man 1 Tl. des sauren Ammonsalzes der o-Sulfobenzoesäure mit 1,2 Tln. Resorcin längere Zeit auf ca. 180°, so erhält man das Ammonsalz der 2.4-Dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) (Syst. No. 1577) (Remsen, Hayes, *Am.* **9**, 373; Remsen, Linn, *Am.* 11, 76; Fahlberg, Barge, *B.* **22**, 762; Blackshear, *Am.* **14**, 456). Durch Erwärmen von o-Sulfobenzoesäure-anhydrid mit 2 Mol.-Gew. Resorcin erhält man Resorcinsulfurein (s. nebensteh. Formel) (Syst. No. 2955) (Sohon, *Am.* **20**, 262, 266). Dieses entsteht auch beim Erwärmen von symm. oder unsymm. o-Sulfobenzoesäure-dichlorid mit 2 Mol.-Gew. Resorcin auf 75° (Remsen, Mackie, *Am.* **18**, 802). Erhitzt man 18 g Saccharin $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$ mit 22 g Resorcin und 60 g konz. Schwefelsäure auf 150—180°, so erhält man Resorcinsulfurein (Sisley, *Bl.* [3] **17**, 822). Durch 7-stdg. Erhitzen von 18 g Saccharin mit 22 g Resorcin und 2,2 g $AlCl_3$ auf 200—220° gelangt man zum Resorcinsaccharein (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4441) (Monnet, Kötschet, *Bl.* [3] **17**, 694; Gilliard, Monnet & Cartier, D. R. P. 100779; *C.* **1899** I, 718).

HO· ·O· ·OH / C / $C_6H_4<>O$ / SO_2

HO· ·O· ·OH / C / $C_6H_4<>NH$ / SO_2

Beispiele für die Einwirkung von Aminen sowie deren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Verbindungen des Resorcins mit Methylamin und mit Dimethylamin s. S. 810. Resorcin gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin und salzsaurem Dimethylamin in wäßr. Lösung auf ca. 200° m-Dimethylamino-phenol (Syst. No. 1840) (Leonhardt & Co., D. R. P. 49060; *Frdl.* **2**, 14), ebenso beim Erhitzen mit Dimethylaminsulfit- und Dimethylaminlösung auf 125° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; *C.* **1901** II, 74). Bei längerem Erhitzen von Resorcin mit 4 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. $CaCl_2$ (oder auch ohne dieses) auf 270—280° entsteht m-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1840) (Merz, Weith, *B.* **14**, 2345; Calm, *B.* **16**, 2787). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 4 Mol.-Gew. Anilin, 3—4 Mol.-Gew. $CaCl_2$ und $^1/_2$ Mol.-Gew. $ZnCl_2$ 30—40 Stdn. auf ca. 210°, so entsteht als Hauptprodukt N.N′-Diphenyl-m-phenylendiamin $C_6H_4(NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1758) (Calm, *B.* **16**, 2794). Beim Zusammenschmelzen von Resorcin mit Dimethylanilin und Schwefel entstehen rote bis korinthfarbene Farbstoffe (Anilinfabr. Geigy, D. R. P. 161516; *C.* **1905** II, 866). Schüttelt man N.N′-Diphenyl-methylendiamin (Methylendianilin) mit Resorcin in Benzollösung, die etwas Aceton enthält, so entsteht N-Dioxybenzyl-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Syst. No. 1869) (Bischoff, Fröhlich, *B.* **39**, 3965). Behandelt man gleichmolekulare Mengen Formanilid und Resorcin in absol.-äther. Lösung mit $^1/_3$ Mol.-Gew. $POCl_3$, so erhält man das salzsaure Salz des N-[2.4.α-Trioxy-benzyl]-anilins $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$ (Dimroth, Zoeppritz, *B.* **35**, 995). Beim Erhitzen von Resorcin mit Formanilid und Schwefel entsteht

ein rötlicher Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 160395; *C.* **1905** I, 1519). Darst. eines Farbstoffs durch Kondensation von Resorcin mit Acetanilid bei Gegenwart von $POCl_3$: Weinschenk, D. R. P. 140421; *C.* **1903** I, 904. Reaktion von Phenylisocyanat mit Resorcin s. S. 804. Resorcin kondensiert sich in alkoh.-alkal. Lösung mit p-Nitroso-dimethylanilin zu einem in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslichen, in verd. Säuren unlöslichen Produkt (Sachs, D. R. P. 117627; *C.* **1901** I, 429). Durch Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf Resorcin in essigsaurer Lösung erhält man ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-7-dimethylamino-phenoxazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4382) entspricht (Möhlau, *B.* **25**, 1065). Beim Erhitzen gleicher Teile Resorcin und Benzylamin auf ca. 200° entsteht [3-Oxy-phenyl]-benzyl-amin (Syst. No. 1840) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 98972; *C.* **1898** II, 1151). Erhitzt man 1,1 Tl. Resorcin mit 4,3 Tln. (4 Mol.-Gew.) p-Toluidin und 1,44 Tln. salzsaurem p-Toluidin erst auf 170—180°, dann auf 270°, so erhält man N.N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin $C_6H_4(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ (Paul, *Z. Ang.* **10**, 22). Über farbstoffartige Produkte, welche beim Erhitzen von Resorcin mit salzsaurem m-Phenylendiamin entstehen, vgl.: Paul, *Ch. Z.* **28**, 703. Beim Erhitzen von p-Amino-dimethylanilin mit Resorcin auf 200—220° erhält man 3-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (Syst. No. 1840) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 74196; *Frdl.* **3**, 38; Gnehm, *B.* **35**, 3087). Durch 12-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2.4-Diamino-toluol und Resorcin auf 200—220° entsteht 3'-Oxy-3-amino-4-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1840) (Bayer & Co., D. R. P. 82640; *Frdl.* **4**, 86). Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit Resorcin bis auf 180—185° entstehen 6-Oxy-3-amino-2-methyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10) und das entsprechende Acridinderivat (Ullmann, Fitzenkam, *B.* **38**, 3792).

HO·C₆H₃<(O)(NH)>C₆H₃·N(CH₃)₂

Trägt man in eine Lösung gleichmolekularer Mengen Resorcin und p-Amino-phenol in konz. Schwefelsäure gepulverten Braunstein ein und erhitzt die blau gewordene Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so bildet sich Resorufin (Syst. No. 4251) (Nietzki, Dietze, Mäckler, *B.* **22**, 3035). p-Amino-benzylalkohol kondensiert sich in wäßr. Lösung mit Resorcin bei Zusatz von etwas Schwefelsäure zu 2.4-Dioxy-4'-amino-diphenylmethan und 4.6-Dioxy-1.3-bis-[4-amino-benzyl]-benzol (Syst. No. 1869) (Friedländer, v. Horváth, *M.* **23**, 979). Mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol kondensiert sich Resorcin in konz. Schwefelsäure zu 2.4-Dioxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1869) (Bayer & Co., D. R. P. 58483; *Frdl.* **3**, 120).

Beim Erhitzen von Resorcin mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon auf 180° entstehen Dimethylanilin, eine Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ (s. bei 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Syst. No. 1873) und als Hauptprodukt eine braune, fluorescierende Substanz (R. Meyer, Pfotenhauer, *B.* **40**, 1448).

Resorcin gibt beim Erwärmen mit Hippurylchlorid Resorcinmonohippurat und Resorcindihippurat, neben einem C-Hippuryl-resorcin (Syst. No. 1878) (E. Fischer, *B.* **38**, 2930). Beim Erwärmen von o-[2-Oxy-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Resorcin und konz. Schwefelsäure entsteht das Dimethylrhodol nebenstehender Formel (Syst. No. 2934) (Cassella & Co., D. R. P. 108419; *C.* **1900** I, 1182).

(CH₃)₂N·C₆H₃<(O)(C)>C₆H₃·OH ; C: C₆H₄<(O)(CO)>

Über Farbstoffe aus Resorcin und Nitroso-monobenzyl-, -alkylbenzyl- und -dibenzyl-anilin-sulfonsäuren vgl. Baeyer & Co., D. R. P. 59034, 62174; *Frdl.* **3**, 371, 372.

Beispiele für die Einwirkung von Aminoazo-, Diazo- und Diazoaminoverbindungen. Über Farbstoffe, welche beim Erhitzen von Resorcin mit Aminoazofarbstoffen entstehen, („Fluorazone") vgl. Paul, *Ch. Z.* **28**, 765. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf die gleichmolekulare Menge Resorcin entsteht 4-Benzolazo-resorcin (Typke, *B.* **10**, 1577; Wallach, Fischer, *B.* **15**, 2816; vgl. Baeyer, Jäger, *B.* **8**, 151) neben wenig 2-Benzolazo-resorcin (Will, Pukall, *B.* **20**, 1122; Bechhold, *B.* **22**, 2377) und Bis-benzolazo-resorcin (Wi., Pu., *B.* **20**, 1121; vgl. Ty., *B.* **10**, 1577; Wa., Fi., *B.* **15**, 2819). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat entsteht 2.4-Bis-benzolazo-resorcin (Syst. No. 2126) (v. Kostanecki, *B.* **21**, 3118; vgl. Ty., *B.* **10**, 1577; Liebermann, v. Ko., *B.* **17**, 880; v. Ko., *B.* **20**, 3137). In verd. überschüssiger Alkalilösung aber reagieren 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin unter Bildung von 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (Syst. No. 2126) (v. Ko., *B.* **21**, 3117). Resorcin kuppelt in alkal. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid zu 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin (Syst. No. 2126) (Orndorff, Ray, *B.* **40**, 3211). Über die Bildung von Trisazofarbstoffen aus Resorcin vgl. auch: Paul, *Z. Ang.* **21**, 2086; Muhlert, *Z. Ang.* **21**, 2611. Über die Kuppelungsfähigkeit des Resorcins gegenüber Diazoniumverbindungen vgl. auch Orton, Everatt, *Soc.* **93**, 1012. — Erhitzt man die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$ mit Resorcin, so erhält man 4-Benzolazo-resorcin (Baeyer, Jäger, *B.* **8**, 151). Dieses entsteht ferner beim Eintragen von Diazoaminobenzol

in geschmolzenes Resorcin (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 905; B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1578).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Einw. von Bernsteinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid auf Resorcin s. S. 803. Phthalylbenzoylaceton $C_6H_4<{C \!=\!= \atop CO}>O\ C<{CO\cdot CH_3 \atop CO\cdot C_6H_5}$ kondensiert sich mit Resorcin in Eisessiglösung beim Einleiten von HCl zu einer Verbindung $C_{24}H_{16}O_5$ (Anhydro-7-oxy-4-methyl-2-[2-carboxy-phenyl]-3-benzoyl-benzopyranol oder Anhydro-7-oxy-4-methyl-2-phenyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-benzopyranol) (Syst. No. 2625) (BÜLOW, *B.* **37**, 1968; vgl. B., *B.* **39**, 474; B., DESENISS, *B.* **39**, 3665). Kondensation von Hemimellitsäureanhydrid mit Resorcin: GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 236. Beim Leiten von HCl in die eisessigsaure Lösung von Phthalylacetessigester $C_6H_4<{C \!=\!= \atop CO}>O\ C<{CO\cdot CH_3 \atop CO_2\cdot C_2H_5}$ und Resorcin entsteht 7-Oxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-cumarin

HO·C₆H₃<O·CO / C(CH₃):C·CO·C₆H₄·CO₂H bezw. HO·C₆H₃<O·CO / C(CH₃):C—C(OH)<O·CO / C₆H₄

Syst. No. 2625) (B., SIEBERT, *B.* **39**, 478). Einw. von o-Sulfobenzoesäure-anhydrid auf Resorcin s. S. 806. Resorcin reagiert mit Isatinchlorid in Benzol unter Bildung der Verbindung $HO\cdot C<{CH\cdot CO \atop CH:CH}>C:C<{CO \atop NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3240) (FRIEDLÄNDER, SCHULOFF, *M.* **29**, 387). — Einw. von Phthalimid auf Resorcin s. S. 804. Einw. von Saccharin auf Resorcin s. S. 806. Resorcin kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Alloxan zur Verbindung $(HO)_2C_6H_3\cdot C(OH)<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3638) (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 107720, 113722; *C.* **1900** I, 1113; II, 795; vgl. D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72), mit 2 Mol.-Gew. Alloxan zu der Verbindung $(HO)_2C_6H_2\left[C(OH)<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO\right]_2$ (Syst. No. 4172) (BOE. & S., D. R. P. 114904; *C.* **1900** II, 1091; vgl. D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

Biochemisches Verhalten.

Nach Verfütterung an Hunde wird Resorcin als Salz der Resorcindischwefelsäure im Harn ausgeschieden (BAUMANN, *B.* **11**, 1912; *H.* **2**, 342). Von Kaninchen wird Resorcin an Glykuronsäure gebunden ausgeschieden (KÜLZ, *Z. B.* **27**, 251). Über die toxische Wirkung des Resorcins vgl. BRIEGER, *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* **1879** Spl., 63; STOLNIKOW, *H.* **9**, 278; GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 373; *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* **1890**, 352. Giftwirkung auf Pflanzen: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76** [1898], 322. Über die antifermentative Wirkung des Resorcins vgl. BRIEGER. Weiteres über das physiologische Verhalten des Resorcins s. in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 619; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 129.

Verwendung.

Resorcin ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Farbstoffabrikation. So dient sein Dinitrosoderivat als Farbstoff. — Resorcin findet ferner Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen, z. B. für Neuphosphin G (*Schultz, Tab.* No. 75) und Säurealizaringranat R (*Schultz, Tab.* No. 155). Weitere Azofarbstoffe aus Resorcin s. *Schultz, Tab.* No. 35, 60, 143, 211, 213, 317, 374, 376, 435, 437, 461, 477, 480, 481, 489; vgl. auch: BAYER & Co., D. R. P. 71442; *Frdl.* **3**, 631; **4**, 844; KALLE & Co., D. R. P. 109610; 134574; *C.* **1900** II, 299; **1902** II, 920. — Resorcin findet ferner Verwendung als Komponente von Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. für Fluorescein (*Schultz, Tab.* No. 585), das seinerseits zur Herstellung von Farbstoffen dient. Vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 578, 586. — Verwendung als Komponente von Oxazinfarbstoffen, z. B. für Nitrosoblau MR: *Schultz, Tab.* No. 647 und Irisblau, Bleu fluorescent: *Schultz, Tab.* No. 647, 648. Vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 642, 644. Verwendung zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 162625; *C.* **1905** II, 1058.

Resorcin findet therapeutische Verwendung zur Behandlung von Hautkrankheiten (FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese [Berlin 1919], S. 530, 559, 761).

Analytisches.

Nachweis. Zum Nachweis kleiner Mengen Resorcin eignet sich besonders die Fluoresceinreaktion: Man erhitzt Resorcin mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid einige Minuten

lang bis nahe zum Kochen des Anhydrids; es entsteht eine gelbrote Schmelze, deren alkalische Lösung grüne Fluorescenz zeigt (BAEYER, *A.* **183**, 8). Resorcin gibt beim Erwärmen mit Weinsäure und konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **5**, 19). Über weitere Farbreaktionen, welche Resorcin mit gewissen organischen Säuren in Gegenwart von konz. Schwefelsäure gibt, s. FENTON, BARR, *C.* **1908 I**, 1425; DENIGÈS, *Bl.* [4] **5**, 323. Versetzt man eine äther. Resorcinlösung mit einigen Tropfen salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure und läßt 24 Stdn. stehen, so scheiden sich braunrote Krystalle von Resazurin ab, die sich in Ammoniak mit blauvioletter Farbe lösen (WESELSKY, *A.* **182**, 276). Schüttelt man Resorcin mit konz. Schwefelsäure, der vorher 6% festes Kaliumnitrit zugesetzt wurden, so färbt sich die Lösung blau (LIEBERMANN, *B.* **7**, 248). Trägt man in konz. Schwefelsäure etwas zerriebenes Natriumnitrit und dann Resorcin ein, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, gießt hierauf in Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Amylalkohol aus, so färbt sich dieser carmoisinrot und fluoresciert zinnoberrot (Resorufinreaktion) (BINDSCHEDLER, *M.* **5**, 168). Befeuchtet man ein im Reagenzglase befindliches Gemisch von KNO_3, $KHSO_4$ und Gips mit Wasser, gibt eine Resorcinlösung hinzu und erwärmt, so wird die Flüssigkeit chromgrün, und im oberen Teile des Rohres setzen sich fuchsinrote Tropfen an (BORNTRÄGER, *Fr.* **29**, 573). Wäßr. Resorcinlösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 354). Chlorkalklösung gibt mit Resorcin eine violette, wenig beständige Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 356). Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1419. Farbreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *C.* **35 II**, 432. Resorcin gibt in wäßr. Lösung beim tropfenweisen Versetzen mit einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine stark braune, vergängliche Färbung, hierauf eine gelbe Flüssigkeit (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). Schichtet man eine Resorcin enthaltende äther. Lösung auf 1 ccm einer klaren ammoniakalischen Zinkchloridlösung, so entsteht sogleich oder allmählich, je nach der vorhandenen Menge Resorcin, ein gelber Ring an der Berührungsstelle, der sich erst grün und dann blau färbt (CAROTTIO, *C.* **1906 II**, 632). Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoh. Lösung von Resorcin mit Natrium: KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 545. Eine erwärmte Lösung von Resorcin in Kalilauge färbt sich bei Zusatz von Chloroform rot (REUTER, *Pharm. Ztg.* **38**, 292; *Ch. Z.* **15** Repert., 143). Über Farbreaktionen mit Zuckerarten s. Bd. I, S. 923, 929. Festes Resorcin färbt sich in Berührung mit festem Chinon erst rot, dann braun (Unterscheidung des Resorcins von Brenzcatechin und Hydrochinon) (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 108 Anm.). — Resorcin, mit Benzol übergossen, gibt bei Zusatz von Phenylhydrazin sofort einen Niederschlag der Verbindung $C_6H_6O_2 + 2C_6H_5 \cdot N_2H_3$ (Unterschied von Brenzcatechin und Hydrochinon (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 108 Anm.). Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wäßr. Resorcinlösung scheidet sich sehr bald nadelförmiges Tribromresorcin breiartig ab (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 357; FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1178). Resorcin wird durch ammoniakalische Calciumchloridlösung nicht gefällt (Unterschied von Brenzcatechin) (BOETTINGER, *Ch. Z.* **19**, 23). Resorcin wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Brenzcatechin) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 72). Resorcin wird in wäßr. Lösung durch Mercurinitrat weiß gefällt (CREMER, *Z. B.* **38**, 121). Resorcin gibt mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure ein amorphes, unlösliches Kondensationsprodukt, das sich allmählich, schneller beim Erwärmen, rot färbt; der Niederschlag tritt noch in einer Verdünnung des Resorcins von 1:100000 auf (SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908 II**, 1022; POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **18**, 143; *C.* **1909 I**, 1508).

Prüfung auf Reinheit des therapeutischen Zwecken dienenden Resorcins: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. **431**; LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 986.

Quantitative Bestimmung. Man versetzt die Resorcinlösung mit titriertem Bromwasser, wobei 2.4.6-Tribrom-resorcin ausfällt, und bestimmt das überschüssige Brom nach Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfatlösung (ähnlich wie bei der Bestimmung von Phenol) (DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 322). Jodometrische Bestimmung des Resorcins: RICHARD, *C.* **1902 I**, 868; GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1824.

Salze und Additionsprodukte des Resorcins.

$NH_4C_6H_5O_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von Resorcin in absol. Äther (MALIN, *A.* **138**, 80). Krystalle. Zerfließt an der Luft und färbt sich grün, dann indigoblau. — $NaC_6H_5O_2$. *B.* Durch Auflösen von 1 At.-Gew. Natrium in einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin und Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstoffstrom (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 67). Sehr hygroskopisches Pulver. Färbt sich an der Luft schnell gelblichgrün, dann braun. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: DE F. — $Na_2C_6H_4O_2$. *B.* Durch Auflösen von 2 At.-Gew. Natrium in einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin und Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstoffstrom (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 68). Sehr hygroskopisches, weißes Pulver. Färbt

sich an der Luft schnell braun. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: DE F. — $(Cl_2Al)_2C_6H_4O_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Tln. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Tl. Resorcin in 8—10 Tln. Schwefelkohlenstoff (CLAUS, MERCKLIN, *B.* **18**, 2934). Dickes rotbraunes Öl. Ziemlich leicht löslich in heißem Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser heftig zersetzt. — Verbindungen von Resorcin mit Methylamin $CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Aus der Verbindung $2CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O_2$ im Vakuum (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1404). Amorphe weiße Masse. Schmilzt bei 95° zu einer roten Flüssigkeit, die dann zu roten Krystallen erstarrt. — $2CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Aus der Verbindung $5CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O_2$ beim Schmelzen (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1404). Hellgrüne Krystalle. Bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. — $5CH_3\cdot NH_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Resorcin (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1404). Hellgrüne Krystalle. — Verbindung von Resorcin mit Dimethylamin $(CH_3)_2NH + C_6H_6O_2$. *B.* Aus Resorcin und Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058). Prismatische Säulen. F: 82°. — Verbindung von Resorcin mit Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_6H_6O_2$ s. Bd. I, S. 586.

Umwandlungsprodukte des Resorcins, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_3 = C_{14}H_{10}O(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Resorcin auf 200—220° oder mit $ZnCl_2$ auf 160—180° (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 1451; vgl. GRIMAUX, *C. r.* **121**, 88; *Bl.* [3] **13**, 900). — Farblose Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 263° (ME., MA.), 261° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, schwer in Wasser (ME., MA.), löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol von 50 Vol.-%, in 100 Tln. Toluol (G.). Die Lösungen in Alkalien sind farblos und ohne Fluorescenz (ME., MA.).

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = C_{14}H_{10}O(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 1451). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther, schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien.

Dibenzoat $C_{28}H_{20}O_5 = C_{14}H_{10}O(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 1452). — Säulen (aus Essigester). F: 180°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (?) $= C_{18}H_{12}O_2(OH)_2$ (?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 72-stdg. Erwärmen von 4 g Resorcin mit 4—6 ccm Eisessig und 4 ccm rauchender Salzsäure auf 85°; man zersetzt das Hydrochlorid durch längeres Kochen mit Wasser (HESSE, *A.* **289**, 62). — Metallglänzende, dunkelrote, im durchfallenden Licht gelb erscheinende Prismen mit $2^1/_2$ H_2O (aus kochendem Wasser). Wird bei 120° wasserfrei. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform, ziemlich gut in heißem Alkohol und Methylalkohol. Die Lösungen fluorescieren intensiv grün. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Färbt Wolle, Baumwolle und Seide gelb. — $C_{18}H_{14}O_4 + HCl + H_2O$. Feurigrote, im durchfallenden Licht gelbe Prismen (aus kochendem Eisessig). Fast unlöslich in Äther, Benzin und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol. Die wäßr. Lösung fluoresciert grün. — $4C_{18}H_{14}O_4 + 5HBr$. Pfirsichblütfarbene, im durchfallenden Licht gelbe Prismen (aus kochendem Eisessig). Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

Diacetat $C_{22}H_{18}O_6$(?) $= C_{18}H_{12}O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$(?). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (H., *A.* **289**, 65). — Gelbrote Schüppchen (aus Alkohol). F: 260—270° (Zers.). In heißem Alkohol gut löslich.

Verbindung $(C_6H_4O_2S_2)_x$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit der wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Natron und 3 Mol.-Gew. Schwefel und Fällung der Lösung mit Salzsäure (LANGE, *B.* **21**. 263; EWER & PICK, D. R. P. 41514; *Frdl.* **1**, 581). — Gelbes Pulver. Verkohlt vor dem Schmelzen (L.). Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (L.). Leicht löslich in Alkali-, Soda- und Alkalisulfidlösung (L.). Einw. von Jod: LANGE, D. R. P. 58878; *Frdl.* **3**, 875.

Verbindung $C_{13}H_{12}O_2$ aus Resorcin und Benzylchlorid s. S. 800.
Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ aus Resorcin und Benzylchlorid s. S. 800.
Verbindung $C_{26}H_{18}O_4$ aus Resorcin und Benzylchlorid s. S. 800.

„Arabinoseresorcin" $C_{11}H_{14}O_6$. *B.* Man leitet in die gekühlte Lösung von 5 Tln. Arabinose nnd 3,7 Tln. Resorcin in 6 Tln. Wasser HCl ein. Sobald sich Resorcin ausscheidet, erwärmt man auf 25°, kühlt wieder ab und setzt das Einleiten von HCl fort, bis die Lösung bei 10° gesättigt ist. Man läßt 15 Stdn. lang bei 0—10° stehen und gießt in die 10-fache

Menge absol. Alkohols (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 27, 1356). — Amorphes Pulver. Verkohlt gegen 275°. Sehr leicht löslich in Wasser, äußerst schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Benzol. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Liefert kein Phenylhydrazon. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. FEHLINGsche Lösung erzeugt eine intensiv rotviolette Färbung.

„Glykoseresorcin" $C_{12}H_{16}O_7$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glykose und 1,5 Mol.-Gew. Resorcin mit HCl (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* 27, 1359). — Amorphes Pulver. — Verd. Salzsäure spaltet in der Wärme zum Teil in Resorcin und Glykose. FEHLINGsche Lösung erzeugt eine intensiv rotviolette Färbung.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_5$ („Acetfluorescein"). *B.* Entsteht neben Resacetein (Syst. No. 2424) in kleiner Menge beim Kochen von Resorcin mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 544; BÜLOW, *B.* 36, 733). Beim Erhitzen von Resaceteindiäthyläther (Syst. No. 2441) mit konz. Salzsäure auf 180—200° (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* 37, 364). — Braunrote mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe; die stark verdünnten alkalischen Lösungen fluorescieren grün (N., SI.). — $C_{24}H_{18}O_5 + H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (N., SI.).

Verbindung $C_{19}H_{12}O_6$. *B.* Resorcin wird mit der doppelten Menge entwässerter Oxalsäure ca. 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt (v. GEORGIEVICS, *C.* 1899 I, 254). — Gelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien mit rötlichbrauner Farbe ohne Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Xanthen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetylderivate (gelbe Verbindung vom Zersetzungspunkt 180—182° und fast weiße Verbindung vom Zersetzungspunkt etwas über 270°), die beide Di- oder Triacetylverbindungen sein können. Färbt die animalische Faser mattgelb an.

Tetrabromderivat $C_{19}H_8O_6Br_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{19}H_{12}O_6$ in Alkohol mit überschüssigem Brom (v. GEORGIEVICS, *C.* 1899 I, 254). — Krystalle (aus Chloroform). Färbt Seide bläulich-rosa.

Hydratisches Resorcinoxalein $C_{20}H_{14}O_7$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Resorcin mit 1 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure im Druckrohr auf 200° (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563; vgl. v. GEORGIEVICS, *Mitt. Technolog. Gewerbemus. Wien* [2] 8, 369). — Feines, rotes, äußerst hygroskopisches Pulver. Verliert bei 100° Wasser, geht aber erst bei 150° völlig in das wasserfreie Resorcinoxalein $C_{20}H_{12}O_6$ über (C.). Löslich in Alkohol und in konz. Essigsäure, ziemlich leicht in Äther (C.). Leicht löslich in Alkalien; die konz. Lösungen sind intensiv rot bis braun (C.); sie zeigen eine schwachgrüne Fluorescenz (v. G.). Resorcinoxalein löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe (v. G.) und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt (C.). — Beim Glühen mit Zinkstaub werden Phenol und Benzol gebildet (C.). Wird von Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung entfärbt; an der Luft kehrt die ursprüngliche Färbung zurück (C.). Gibt mit rauchender Salpetersäure Trinitroresorcin und Oxalsäure (C.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure (C.).

Wasserfreies Resorcinoxalein $C_{20}H_{12}O_6$. *B.* Beim Erwärmen von hydratischem Resorcinoxalein auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger löslich als hydratisches Resorcinoxalein, kaum löslich in Äther.

Diacetylresorcinoxalein $C_{24}H_{16}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Resorcinoxalein mit Essigsäureanhydrid (CLAUS, *B.* 14, 2567). — Gelbrot.

Triacetylresorcinoxalein $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Resorcinoxalein mit Essigsäureanhydrid auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2567). — Farblos.

Pentabromresorcinoxalein $C_{20}H_7O_6Br_5$. *B.* Durch längeres Kochen einer Lösung von Resorcinoxalein in Schwefelkohlenstoff mit Brom (CLAUS, *B.* 14, 2568). — Dunkelrotes Pulver. Schmilzt nicht bei 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoh. Lösung gibt mit Barytwasser einen dunkelroten Niederschlag.

Tetranitroresorcinoxalein $C_{20}H_8O_{14}N_4 = C_{20}H_8O_6(NO_2)_4$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcinoxalein mit konz. Salpetersäure (CLAUS, *B.* 14, 2568). — Dunkelrot. Verpufft oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Äther; ist nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleintrisulfonsäure $C_{20}H_{12}O_{15}S_3 = C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Resorcinoxalein mit konz. Schwefelsäure auf 100° (CLAUS, *B.* 14, 2569). — Dunkelroter Sirup, der erst bei sehr langem Stehen äußerst zerfließliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_3(C_{20}H_7O_{15}S_3)_2$. Rotes Krystallpulver. — $Pb_3(C_{20}H_7O_{15}S_3)_2$. Dunkelroter Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_8O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Resorcin mit 1 Mol.-Gew. krystallisierter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge konz. Schwefelsäure auf 120°, neben einer Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. u.), die durch ihre leichtere Löslichkeit in heißem Alkohol abgetrennt wird (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184; vgl. HEWITT, PITT, *Soc.* 75, 520). Durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure mit geschmolzenem Zinkchlorid auf 150° (v. GEORGIEVICS, *Mitt. Technolog. Gewerbemus. Wien* [2] 8, 370). — Hellgelb, amorph, sehr hygroskopisch (GU.). Sehr leicht löslich in Kalilauge mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz (GU.).

Säure $C_{20}H_{14}O_7$. Zur Zusammensetzung vgl. HEWITT, PITT, *Soc.* 75, 518, 526. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{14}H_8O_5$ (s. o.) aus Oxalsäure, Resorcin und Schwefelsäure bei 120° und wird von der Verbindung $C_{14}H_8O_5$ durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol getrennt (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1186; H., P., *Soc.* 75, 520). — Dunkelbraun. Löslich in Äther, Eisessig, Amylalkohol und Aceton, leicht löslich in Alkohol und Anilin, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (H., P.). Die Lösung in Kali ist braun und fluoresciert nicht (G.). — $NaC_{20}H_{13}O_7$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., P.). — $Pb(C_{20}H_{13}O_7)_2$ (H., P.).

Triacetylderivat der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.), $C_{26}H_{20}O_{10} = C_{20}H_{11}O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf 150° und Behandlung des Produktes mit 50%igem Alkohol (H., P., *Soc.* 75, 522). — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther, CS_2.

Lacton des Triacetylderivats der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.), $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ mit Essigsäureanhydrid (HEWITT, PITT, *Soc.* 75, 522). — Braune Krystalle.

Tetrabromderivat der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.), $C_{20}H_{10}O_7Br_4$. *B.* Aus der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ in Eisessig mit Brom (H., P., *Soc.* 75, 526). — Rot. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gibt Niederschläge mit den Lösungen der Schwermetalle. Hat eosinähnlichen Farbstoffcharakter. — $Ba(C_{20}H_9O_7Br_4)_2$.

Dinitroderivat der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.), $C_{20}H_{12}O_{11}N_2 = C_{20}H_{12}O_7(NO_2)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Dinitroderivat des Lactons der Säure (s. u.) durch Kochen mit Sodalösung (HEWITT, PITT, *Soc.* 75, 525). — $NaC_{20}H_{11}O_{11}N_2$.

Lacton der Dinitroverbindung $C_{20}H_{12}O_{11}N_2$ (s. o.), $C_{20}H_{10}O_{10}N_2 = C_{20}H_{10}O_6(NO_2)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Stehen der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ mit Salpetersäure (D: 1,42) (H., P., *Soc.* 75, 524). —. Hellbraunes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform.

Lacton des Triacetylderivats der Dinitroverbindung $C_{20}H_{12}O_{11}N_2$ (s. o.), $C_{26}H_{16}O_{13}N_2 = C_{20}H_7O_3(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Das Lacton der Dinitroverbindung $C_{20}H_{12}O_{11}N_2$ wird mit Essigsäureanhydrid gekocht (H., P., *Soc.* 75, 525). — Hellrote Krystalle. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Äther.

Lacton des Tetraacetylderivats einer Säure $C_{20}H_{16}O_7$, $C_{28}H_{22}O_{10} = C_{20}H_{10}O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* 5 g der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.), 5 g Zinkstaub, 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig werden 3 Stdn. gekocht und die Lösung in 50%igen Alkohol gegossen (H., P., *Soc.* 75, 523). — Krystalle, die schnell rot werden. Löslich in heißer Essigsäure, Aceton und Chloroform, wenig oder gar nicht in Äther.

Verbindung $C_{21}H_{12}O_6$ (?). *B.* Die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ (s. o.) wird 1 Stde. mit Benzoylchlorid gekocht und das Reaktionsprodukt in Petroläther gegossen (H., P., *Soc.* 75, 523). — Gelbes krystallinisches Pulver.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_6$. *B.* Bei 4—5-tägigem Stehen gleichmolekularer Mengen Resorcin und Oxalsäurediäthylester mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 510; TINGLE, O'BYRNE, *Am.* 25, 500). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 253—256° (Zers.) (M.), 257—258° (T., O'B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem (M.). Löslich in Alkalien (M.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (T., O'B.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 125—127° (M.).

Verbindung $(C_8H_4O_4)_x$. (Polymeres Resorcinoxalat.) *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäurediphenylester mit Resorcin (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 3454). — Bräunliches amorphes Pulver. F: 260°. Unlöslich in den verschiedensten Lösungsmitteln.

Verbindung $(C_7H_4O_3)_x$. (Polymeres Resorcincarbonat von Einhorn.) *B.* Durch Einleiten von 25 g Chlorkohlenoxyd in eine eisgekühlte Lösung von 30 g Resorcin in 250 g Pyridin unter häufigem Umschütteln (EINHORN, *A.* **300**, 138, 152; vgl. BIRNBAUM, LURIE, *B.* **14**, 1753). — Amorphes Pulver. F: 190° (Gasentwicklung); in siedendem Alkohol, Eisessig und Xylol nur in Spuren löslich (EI.). — Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol Resorcinmonokohlensäure-hydrazid (S. 817) (EI., ESCALES, *A.* **317**, 196). Liefert mit Piperidin Resorcinmonokohlensäure-piperidid (Syst. No. 3038) und Resorcindikohlensäure-dipiperidid (EI.).

Verbindung $(C_7H_4O_3)_x$. (Polymeres Resorcincarbonat von Bischoff, v. Hedenström.) *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit Diphenylcarbonat (B., v. H., *B.* **35**, 3435). — Weißes Krystallpulver. Sintert bei 197°, schmilzt bei 202°.

Funktionelle Derivate des Resorcins.

1-Oxy-3-methoxy-benzol, Resorcinmonomethyläther $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcin beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und wenig überschüssigem Methyljodid, neben Resorcindimethyläther (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2362). Entsteht neben Resorcindimethyläther, wenn man 1 Mol.-Gew. Resorcin, 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. methylschwefelsaures Kalium mit absol. Alkohol zu einem Brei anrührt und 4—5 Stdn. auf ca. 160° erhitzt (HABERMANN, *B.* **10**, 868; vgl. WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 891). Durch 10-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Resorcin, Methylalkohol und Kaliumdisulfat auf 180° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 151). Beim Zusammenbringen einer Lösung von Resorcin in der 6—8-fachen Menge Methylalkohol mit auf 140° bis 145° erhitzter β-Naphthalinsulfonsäure, neben Resorcindimethyläther (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 19). Beim Erwärmen von 100 Tln. Resorcindimethyläther mit 80 Tln. $AlCl_3$ in 80 Tln. Benzol (MERCK, D. R. P. 94852; *Frdl.* **4**, 123). — *Darst.* Man erhitzt 220 g Resorcin, 270 g $KHSO_4$ und 128 g Methylalkohol 6 Stdn. im Autoklaven auf 165—170° (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **61**, 109). — Flüssig. Wird bei —17,5° zähflüssig (HA.). Kp: 243,3—244,3° (korr.) (MERZ, ST.). Erheblich flüchtig beim Erwärmen auf dem Wasserbade (MERZ, ST.). Mit Wasserdampf wenig flüchtig (T., PA.). Schwerer als Wasser (HA.). Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, fast in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther (HA.). Löslich in 10%iger Natronlauge (Trennung von Resorcindimethyläther) (T., PA.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 51. — Bei der Destillation des Bleisalzes entsteht eine geringe Menge Resorcindimethyläther (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* **37**, 2152). Bei Behandlung mit Brom in Eisessig (BENEDIKT, *M.* **1**, 368) oder in Äther (T., PA.) erhält man 2.4.6-Tribrom-resorcin-monomethyläther. Bei der Einw. von salpetriger Säure bildet sich kein 2-Nitroso-Derivat, sondern nur 4-Nitroso-resorcin-3-methyläther (Syst. No. 771) und 4-Nitroso-resorcin-1-methyläther; letzterer tritt in zwei desmotropen Modifikationen auf (HENRICH, EISENACH, *J. pr.* [2] **70**, 332). Beim Versetzen einer äther. Lösung des Resorcinmonomethyläthers mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure entstehen neben zwei Farbstoffen 4-Nitro-resorcin-1-methyläther und 4-Nitro-resorcin-3-methyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 892, 894, 898). Kocht man Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und verd. Natronlauge, so erhält man 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd, 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (Syst. No. 772) und zwei Aldehyde $(HOC)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot OH$ (F: 179° und F: 88—89°) (Syst. No. 799) (T., PA.). Kondensation von Resorcinmonomethyläther mit m-Nitro-benzaldehyd: ZENONI, *G.* **22 II**, 302. Das Natriumsalz des Resorcinmonomethyläthers gibt mit Phenylpropiolsäureäthylester β-[m-Methoxy-phenoxy]-zimtsäureäthylester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1081) (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1134). Es liefert mit Chlorfumarsäurediäthylester Resorcin-methyläther-O-fumarsäurediäthylester und Dimethoxy-bisbenzaronyliden $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C:C{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 2842) (RUH.). Durch Erhitzen des Natriumsalzes des Resorcinmonomethyläthers in einem Strom von Kohlendioxyd auf 215° entsteht 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) (KÖRNER, BERTONI, *B.* **14**, 847). — Verwendung von Resorcinmonomethyläther zur Herstellung eines Triphenylmethanfarbstoffs: *Schultz, Tab.* No. 575. — Die wäßr. Lösung des Resorcinmonomethyläthers wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt (T., PA.).

1.3-Dimethoxy-benzol, Resorcindimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin beim Kochen mit einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung und Methyljodid, neben Resorcinmonomethyläther (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2362). Entsteht neben Resorcinmonomethyläther, wenn man 1 Mol.-Gew. Resorcin, 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. methylschwefelsaures Kalium mit absol. Alkohol zu einem Brei verreibt und 4—5 Stdn. auf ca. 160° erhitzt (HABERMANN, *B.* **10**, 868; vgl. WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 891). Beim Zusammenbringen einer Lösung von Resorcin in 6—8 Tln. Methylalkohol mit auf 140—145° erhitzter β-Naphthalinsulfonsäure, neben etwas Resorcinmonomethyläther (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 19). Aus Resorcin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (VERMEULEN, *R.* **25**, 28). Aus Resorcinmonomethyläther durch Erhitzen mit $KHSO_4$ und Methylalkohol

auf 180° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 151). — Flüssig. Erstarrt noch nicht bei —65° (VER.). Kp_{700}: 216,5—217,7° (korr.) (PERKIN sen., *Soc.* **69**, 1187); $Kp_{760,4}$: 214—215° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 562). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (HA.; vgl. TI., PA.). D_4^4: 1,0705; D_{15}^{15}: 1,0617; D_{25}^{25}: 1,0552 (PE. sen., *Soc.* **69**, 1187); D^0: 1,0803; $D_4^{15,8}$: 1,0317; $D_4^{79,8}$: 1,0104; $D_4^{215,5}$: 0,9566 (R. SCH.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther (HA.) und Benzol (TI., PA.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 565). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1022,97 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **35**, 27). Magnetisches Drehungsvermögen: PE. sen., *Soc.* **69**, 1240. — Resorcindimethyläther liefert bei Behandlung mit Chlor in Eisessiglösung einen Mono- und einen Dichlorresorcin-dimethyläther (S. 820) (HÖNIG, *B.* **11**, 1039, 1040). Gibt mit Brom in Eisessig (HÖ.) oder in Alkohol (TI., PA.) einen Dibrom-resorcin-dimethyläther. Liefert mit rauchender Salpetersäure, in Essigsäure nitriert, 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther (HÖ.). Läßt sich mit $AlCl_3$ in Benzollösung zu Resorcinmonomethyläther verseifen (MERCK, D. R. P. 94852; *Frdl.* **4**, 123). Gibt mit SO_2 und $AlCl_3$ neben anderen Produkten Tris-[2.4-dimethoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 757). Kondensation mit Nitrobenzaldehyden: ZENONI, *G.* **22** II, 299. Resorcindimethyläther liefert mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ Resacetophenondimethyläther (2.4-Dimethoxy-acetophenon) (Syst. No. 775) (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2724). Gibt bei der Einw. von Bromacetylbromid + $AlCl_3$ in CS_2 ω-Brom-resacetophenon-dimethyläther (BLOM, TAMBOR, *B.* **38**, 3589). Setzt sich mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ zu Benzoresorcindimethyläther (2.4-Dimethoxy-benzophenon) um (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4028 Anm.). Reagiert mit Äthoxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von 2.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1432) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 946). Kocht man Resorcindimethyläther mit Bernsteinsäureanhydrid unter Zusatz von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstofflösung, so erhält man β-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (Syst. No. 1434), während beim Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel β-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure entsteht (PERKIN jun., ROBINSON, *Soc.* **93**, 506, 508).

1-Oxy-3-äthoxy-benzol, Resorcinmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Resorcin durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyljodid, neben Resorcindiäthyläther (KIETAIBL, *M.* **19**, 537). Aus Resorcin durch mehrtägiges Erwärmen mit äthylschwefelsaurem Kalium, Ätzkali und Alkohol, neben Resorcindiäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 891). — Schwach gelbe Flüssigkeit, die sich sehr rasch dunkel färbt. Kp: 246—247° (K.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (K.). — Liefert, in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, 4-Nitroso-resorcin-1-äthyläther (Syst. No. 771) (K.), der in zwei desmotropen Modifikationen auftritt (HENRICH, *J. pr.* [2] **70**, 315), 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther (K.), 2-Nitroso-resorcin-monoäthyläther (K.); vgl. indes HENRICH, EISENACH, *J. pr.* [2] **70**, 334 Anm.) und eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_5N_2$ oder $C_{16}H_{20}O_5N_2$ (s. u.) (K.). Gibt bei Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure in ätherischer Lösung den Äthyläther des Resorufins[1]) (Syst. No. 4251) (W., B.; NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 719), bei ca. 230° schmelzende hordeauxrote Nadeln (W., B.), die wahrscheinlich identisch mit dem Äthyläther des Resazurins[1]) sind (N., M.), 4-Nitro-resorcin-1-äthyläther und 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (W., B.).

Verbindung $C_{16}H_{18}O_5N_2$ oder $C_{16}H_{20}O_5N_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Resorcinmonoäthyläther in alkolisch-essigsaurer Lösung, neben Nitroso-resorcin-monoäthyläthern (KIETAIBL, *M.* **19**, 554). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 176°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester. Löslich in verd. Alkalilauge. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

1-Methoxy-3-äthoxy-benzol, Resorcinmethyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther, äthylschwefelsaurem Kali und KOH bei 160° bis 170° (SPITZ, *M.* **5**, 489). — Flüssig. Kp: 216°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwerer als Wasser. Mit Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform fast in jedem Verhältnis mischbar.

1.3-Diäthoxy-benzol, Resorcindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcin durch Erhitzen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 122; PUKALL, *B.* **20**, 1141; vgl. HERZIG, ZEISEL, *M.* 11, 298) oder Natriumäthylat (KIETAIBL, *M.* **19**, 537), neben Resorcinmonoäthyläther. Durch mehrtägiges Erhitzen von Resorcin mit äthylschwefelsaurem Kalium, Kali und Alkohol, neben Resorcinmonoäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 891). Aus 3.5-Diäthoxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) durch Destillation mit Kalk (BA., *B.* **11**, 1569; vgl. BA., S.). — Prismen. F: 12,4°; Kp_{758}: 234,4—235,2° (korr.) (HER., ZEI.). Sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig (P.). — Liefert mit Brom in Eis-

[1]) Vgl. S. 798 bei Resorcin.

essig 4.6-Dibrom-resorcin-diäthyläther (HER., ZEI.; JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 120) und einen x.x-Dibrom-resorcin-diäthyläther (HER., ZEI.). Gibt mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure in verdünnt essigsaurer Lösung 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther (Syst. No. 771) (ARONHEIM, *B.* **12**, 31), desgl. mit Isoamylnitrit in alkoholisch-salzsaurer Lösung (WES., BE.). Bei der Einw. von Alkalinitritlösung auf die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Resorcindiäthyläther in Eisessig erhielt KRAUS (*M.* **12**, 371) neben viel 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther geringe Mengen eines x-Nitroso-resorcindiäthyläthers (S. 823). Bei Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure in Äther entstehen 4-Nitro-resorcin-1-äthyläther und 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (WES., BE.; vgl. NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 719). Durch vorsichtige Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bildet sich 2.4.6-Trinitro-resorcin-diäthyläther (WENZEL, WEIDEL, *C.* **1903** II, 829).

Resorcinmethylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther, propylschwefelsaurem Kalium und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* **5**, 489). — Flüssig. Kp: 226°.

Resorcindipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin, propylschwefelsaurem Kalium und KOH bei ca. 160° (KARIOF, *B.* **13**, 1677). — Flüssig. Kp: 251°.

Resorcinmethylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther, isobutylschwefelsaurem Kalium und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* **5**, 490). — Flüssig. Kp: 234°.

Resorcindiisoamyläther $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Resorcins durch Erhitzen mit Isoamyljodid in Isoamylalkohol (COSTA, *G.* **19**, 490). — Krystalle (aus Wasser). F: 47°. Brechungsvermögen in Benzollösung: C.

Resorcindiphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 18,8 g Phenol, 8,4 g Ätzkali, 11,8 g m-Dibrom-benzol und 0,1 g Kupferpulver bei 200—220° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 96). — Prismen (aus Eisessig). F: 61,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig.

Resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{18}H_{10}O_{10}N_4 = C_6H_4[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Stehen der alkoh. Lösung von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3586). — Blättchen (aus Eisessig). F: 184°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Anilin entsteht 2.4-Dinitro-diphenylamin.

Resorcindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Resorcin, Benzylbromid und Kali in alkoh. Lösung (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 376). — Tafeln (aus Alkohol). F: 76°.

Resorcin-methyläther-[α-phenyl-vinyl]-äther, α-[3-Methoxy-phenoxy]-styrol $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-[3-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure unter vermindertem Druck (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1134). — Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp_{16}: 199—200°.

Acetaldehyd-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal, Äthyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther $C_{14}H_{14}O_4 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH \cdot CH_3$. *B.* In ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch aus 50 g Resorcin und 500 ccm 10%iger Schwefelsäure gießt man alle 5 Minuten je 5 ccm eines Gemisches aus 1 g Aldehyd, gelöst in dem 10—12-fachen Volumen Wasser, und 9 g 10%iger Schwefelsäure; sowie 300 ccm Aldehydlösung verbraucht sind, läßt man das Gemisch einige Tage stehen (CAUSSE, *A. ch.* [7] **1**, 99). Durch Erhitzen von 1.1-Dichlor-äthan mit Resorcin und KOH in wäßr. Lösung auf 120° (FOSSE, ETTLINGER, *C. r.* **130**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 518). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen (F., E.). Unlöslich in Wasser, absol. Äther, Chloroform und Benzol; löst sich in Alkohol, krystallisiert aber nicht unzersetzt daraus (C.). Absorbiert in alkoh. Lösung 2 Mol.-Gew. Ammoniak (C.). — Geht beim Erhitzen auf 120° in eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_7$ über (C.). Spaltet bei der trocknen Destillation, beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom auf 300° oder beim Erhitzen mit Kalilauge Resorcin ab (C.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure tritt nicht Spaltung in Acetaldehyd und Resorcin, sondern Bildung einer roten alkalilöslichen Masse ein (F., E.).

Verbindung $C_{28}H_{26}O_7$. *B.* Aus Äthyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther beim Erhitzen auf 120° (CAUSSE, *A. ch.* [7] **1**, 101). — Braune Krystalle (aus Äther).

Aceton-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal, Isopropyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther $C_{15}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von 50 g Resorcin mit 100 g Aceton und 50 g rauchender Salzsäure (CAUSSE, *Bl.* [3] **7**, 564). — Prismen. Bildet mit $1H_2O$ mikroskopische Krystalle. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 212—213°. Sie ist unlöslich

in Wasser, Chloroform, Benzol und in absol. Äther. Löslich in Soda. Zerfällt in der Hitze unter Abspaltung von Resorcin und Aceton.

Resorcin-bis-trichlorvinyläther $C_{10}H_4O_2Cl_6 = C_6H_4(O \cdot CCl:CCl_2)_2$. *B.* Aus Resorcindiacetat und PCl_5 (MICHAEL, *Am.* **9**, 210). — Prismen (aus Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther.

3-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther durch Erhitzen mit Chloracetal und alkoh. Natriumäthylatlösung (STOERMER, *A.* **312**, 335). — Flüssig. Kp_{15}: 170—172°.

„Arabinosereeorcin" $C_{11}H_{14}O_6$ s. S. 810—811.

„Glykoeereeorcin" $C_{12}H_{16}O_7$ s. S. 811.

Resorcinmonoacetat $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Resorcin in Eisessig mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Vermeidung starker Erwärmung (KNOLL & Co., D. R. P. 103857; *C.* **1899** II, 948). Aus Resorcin und Resorcindiacetat bei 170° (K. & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901** II, 250). — Öl. Kp: 283°. Leicht löslich in verd. Alkalilauge (K. & Co.). — Findet als „Eurisol" zur Behandlung von Hautkrankheiten Verwendung (FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese [Berlin 1921], S. 778).

Tris-[3-oxy-phenyl]-orthoacetat $C_{20}H_{18}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot O)_3C \cdot CH_3$. *B.* Bei einwöchigem Erwärmen einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Resorcin und 3 Mol.-Gew. NaOH mit 1 Mol.-Gew. 1.1.1-Trichlor-äthan (HEIBER, *B.* **24**, 3684). — Eigelb. Schmilzt unter Zersetzung gegen 155—159°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Benzol.

Resorcin-methyläther-acetat $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther und Essigsäureanhydrid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 152). — Flüssig. Kp: 254—256°.

Acetaldehyd-bis-[3-acetoxy-phenyl]-acetal, Äthyliden-bis-[3-acetoxy-phenyl]-äther $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Äthyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äthers mit Essigsäureanhydrid auf 100—140° (CAUSSE, *A. ch.* [7] **1**, 104). — Farblose Krystalle. F: 282°.

Aceton-bis-[3-acetoxy-phenyl]-acetal, Isopropyliden-bis-[3-acetoxy-phenyl]-äther $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3)_2C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther mit Essigsäureanhydrid bei 130° (CAUSSE, *Bl.* [3] **7**, 565). — Prismen (aus Äther). F: 126°.

Resorcindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin und Acetylchlorid (MALIN, *A.* **138**, 78; TYPKE, *B.* **16**, 552) oder Essigsäureanhydrid (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 149). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch (T.). Kp_{708}: 273° (N., S.); Kp: 278° (korr.) (geringe Zers.) (T.). — Gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ Resacetophenon (N., S.). Liefert mit PCl_5 Resorcin-bis-trichlorvinyläther (MICHAEL, *Am.* **9**, 210). Liefert mit Resorcin bei 170° Resorcinmonoacetat (KNOLL & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901** II, 250).

Resorcin-bis-[α-brom-propionat] $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Dinatriumverbindung des Resorcins mit 2 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäurebromid in Benzol (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66°. Kp_{10}: 217—220°. Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Chloroform.

Resorcin-bis-[α-brom-butyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Hellgelbes Öl. Kp_{19}: 225—227° (BI., FR., *B.* **40**, 2796).

Resorcin-bis-[α-brom-isobutyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2]_2$. F: 61° (aus Alkohol); Kp_{20}: 227—228° (BI., FR., *B.* **40**, 2796).

Resorcin-bis-[α-brom-isovalerianat] $C_{16}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Hellgelbes dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 222—228° (BI., FR., *B.* **40**, 2796).

Polymeres Resorcinoxalat $(C_8H_4O_4)_x$ s. S. 812.

Kohlensäure-[3-oxy-phenyl]-ester-diäthylamid, Resorcin-O-carbonsäure-diäthylamid, Resorcinmonokohlensäure-diäthylamid $C_{11}H_{15}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Neben Resorcindikohlensäure-bis-diäthylamid bei Einw. von Diäthylamin auf polymeres Resorcincarbonat zunächst in der Kälte, dann bei Wasserbadwärme (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 200). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 68—69°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Resorcinmonokohlensäure-ureid, Allophansäure-[3-oxy-phenyl]-ester $C_8H_8O_4N_2$ $= HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Lösung von Resorcin in absol. Äther (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1579). — Schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Schwer löslich in der Kälte in Wasser, Alkohol und Äther.

Resorcinmonokohlensäure-hydrazid, Hydrazinmonocarbonsäure-[3-oxy-phenyl]-ester $C_7H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus polymerem Resorcincarbonat und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung, anfangs unter Abkühlung, später unter Erwärmung im Wasserbade (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Kondensiert sich in verd. alkoh. Lösung nur mit Aldehyden, nicht mit Ketonen; reagiert aber mit gewissen Methylarylketonen bei Anwendung von Kondensationsmitteln.

Resorcinmonokohlensäure-äthylidenhydrazid $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen Acetaldehyd und Resorcinmonokohlensäurehydrazid unter Eiskühlung (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 197). — Krusten (aus Wasser). F: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol.

Polymeres Resorcinoarbonat $(C_7H_4O_3)_x$ s. S. 813.

Resorcin-O.O-dicarbonsäure-dimethylester, Resorcindikohlensäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester und calcinierter Soda in Benzol (SYNIEWSKI, *B.* **29**, 1874). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44—45°.

Resorcin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Resorcindikohlensäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung der Dinatriumverbindung des Resorcins mit Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* **229**, 84). — Dickes Öl. Kp: 298—302°; $Kp_{200-220}$: 258—260°.

Resorcin-O.O-dicarbonsäure-diamid, Resorcindikohlensäure-diamid $C_8H_8O_4N_2$ $= C_6H_4(O\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und Resorcin (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). — Nadeln. F: 194°.

Resorcin-O.O-dicarbonsäure-bis-diäthylamid, Resorcindikohlensäure-bis-diäthylamid $C_{16}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4[O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben Resorcin-monokohlensäure-diäthylamid bei Einw. von Diäthylamin auf polymeres Resorcincarbonat, anfangs in der Kälte, dann bei Wasserbadwärme (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 200). Aus Diäthylcarbamidsäurechlorid und Resorcin (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 691). — Krystallinische Masse. F: 35—36° (EI., ES.). $Kp_{36,5}$: 270° (EI., ES.); Kp_{10}: 236—237° (L., P.). Unlöslich in Wasser (L., P.).

Resorcin-O-essigsäure, 3-Oxy-phenoxyessigsäure, Resorcinmonoglykolsäure $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben Resorcin-O.O-diessigsäure-diäthylester beim Kochen von Resorcin mit ca. 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und weniger als 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester in Alkohol; man verseift ihn mit kalter Natronlauge (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2791). Der Äthylester entsteht auch neben Resorcin-O.O-diessigsäure-diäthylester, wenn man die Dinatriumverbindung des Resorcins mit 2 Mol.-Gew. Bromessigsäureäthylester in Alkohol kocht (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1222, 1225). — Nadeln (aus Toluol). F: 158—159° (C., L.), 158° (BI., F.). Prismen (aus Wasser) mit $^1/_3$ Mol. H_2O vom Schmelzpunkt 157—158° (C., L.). — $AgC_8H_7O_4$. Nadeln (aus Wasser) (C., L.).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Säulen (aus Benzol). F: 55°; unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Ligroin (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2791).

Resorcin-methyläther-O-essigsäure, 3-Methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure im Einschmelzrohr mit Wasser auf 200—210° (GILBODY, PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1400). Beim Erhitzen einer Lösung von 25 g Resorcinmonomethyläther in alkoh. Natriumäthylat (enthaltend 5 g Natrium) mit 35 g Bromessigsäureäthylester entsteht der Äthylester, welcher bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge die Säure liefert (G., P., Y.). — Krystalle von nadelförmigem Habitus (aus Wasser). Erweicht bei 115°, schmilzt bei 118°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 3-Methoxy-phenoxyessigsäure. — Ölige Flüssigkeit. Kp_{24}: 170° (GIL., PE., Y., *Soc.* **79**, 1409).

Resorcin-O.O-diessigsäure, Resorcindiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* **12**, 1640; vgl. CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1223, 1225). Der Diäthylester entsteht neben etwas Resorcin-O-essigsäureäthylester durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Resorcins mit 2 Mol.-Gew. Bromessigsäureäthylester in alkoh.

Lösung; er liefert bei der Verseifung die Säure (C., L.). Den Diäthylester erhält man neben Resorcin-O-essigsäureäthylester auch schon beim Kochen von Resorcin mit weniger als 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester und ca. 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2791). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 195° (C., L.), 193—193,5° (G.). Flüchtig mit Wasserdampf (BI., F.). — Gibt mit Brom ein Dibromderivat (s. u.) (G.). Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-O.O-diessigsäure (S. 833) (C., L.). — Verwendung zur Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffs: Chem. Werke BYK, D. R. P. 145909; *C.* **1903 II**, 1227. — $Ag_2C_{10}H_8O_6$ (G.).

Dibromderivat $C_{10}H_8O_6Br_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von Resorcin-O.O-diessigsäure (GABRIEL, *B.* **12**, 1640). — Nadeln. Schmilzt bei 249—250° unter Bräunung.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei Resorcin-O.O-diessigsäure. — Nadeln (aus Äther). F: 42° (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1225), 39° (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2791). Kp_{82}: 228° (C., L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin (BI., F.). — Gibt beim Schütteln mit konz. Ammoniak das Diamid (s. u.), beim Erwärmen mit verd. Ammoniak die Verbindung $HN(CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) (C., L.).

Dichlorid $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot COCl)_2$. *B.* Aus Resorcin-O.O-diessigsäure und siedendem Thionylchlorid (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2792). — Kp_{12-60}: 232° (teilweise Zers.). Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, Xylol, Chloroform.

Verbindung $C_{24}H_{27}O_{10}N = HN(CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Resorcin-O.O-diessigsäure-diäthylester mit verd. Ammoniak (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Nadeln. F: 43°.

Resorcin-O.O-diessigsäure-diamid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Resorcin-O.O-diessigsäure-diäthylester beim Schütteln mit konz. Ammoniak (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1225). Aus Resorcin und Chloracetamid mittels Natriumäthylats unter Zusatz von NaI in alkoh. Lösung (EINHORN, GÖTTLER, *A.* **361**, 149). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (E., G.), 167° (C., L.).

Resorcin-O.O-diessigsäure-bis-oxymethylamid $C_{12}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Resorcin-O.O-diessigsäure-diamid und Formaldehydlösung in Gegenwart von K_2CO_3 (EINHORN, GÖTTLER, *A.* **361**, 149). — Mikroskopische Nadeln (aus schwach sodaalkalischem Wasser). F: 192° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

Resorcin-O.O-di-α-propionsäure $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des Resorcins mit α-Brompropionsäure-äthylester auf 160°; man verseift ihn mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **33**, 1678). — Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 226—227°. Schwer löslich in der Kälte in Wasser, Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, ziemlich löslich in kaltem Eisessig.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther). F: 72,5°; schwer löslich in Äther und Methylalkohol, leicht in Ligroin und Xylol, sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol (B., *B.* **33**, 1679).

Resorcin-O.O-di-α-buttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Resorcins mit α-Brombuttersäure-äthylester auf 160° oder in alkoh. Lösung; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **33**, 1680). — Öl. — $CaC_{14}H_{16}O_6+3H_2O$. Weißes Pulver.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{55}: 230—240° (B., *B.* **33**, 1680).

Resorcin-O.O-di-α-(?)-isobuttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$ (?). *B.* Durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Resorcins mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester auf 160° entsteht ein Gemisch von isomeren Estern; man erhitzt dieses zuerst mit wäßr. Kalilauge, entzieht dem Reaktionsgemisch das hierbei unverseift Gebliebene mit Äther und verseift es mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **33**, 1681, 1682). — Nädelchen (aus Benzol). F: 109° bis 110°. Krystallisiert auch mit Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 95—100°.

Resorcin-O.O-di-α-isovaleriansäure $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Öl. Kp_{85}: 230—240° (B., *B.* **33**, 1683).

Diäthylester $C_{20}H_{30}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Öl. Kp_{20}: 200—206° (B., *B.* **33**, 1683).

Resorcin-methyläther-O-fumarsäure-diäthylester, 3-Methoxy-phenoxyfumarsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der

Natriumverbindung des Resorcinmonomethyläthers und Chlorfumarsäurediäthylester, neben Dimethoxy-bisbenzaronyliden $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 < {O \atop CO} > C:C < {O \atop CO} > C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 2842) (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1132). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 206—207°.

Schwefelsäure-mono-[3-oxy-phenyl]-ester, 3-Oxy-phenylschwefelsäure, Resorcinmonoschwefelsäure $C_6H_6O_5S = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *Darst.* Man schüttelt mehrere Stunden lang eine Lösung von 20 Tln. Resorcin und 20 Tln. Ätzkali in 25 Tln. Wasser mit 45 Tln. gepulvertem $K_2S_2O_7$. Nach ca. 6 Stdn. erwärmt man auf dem Wasserbade und gibt das doppelte Volumen 90%igen Alkohols hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) fügt man das gleiche Volumen absol. Alkohols und erhält dadurch einen Niederschlag von resorcindischwefelsaurem Kalium (s. u.). Das Filtrat davon wird mit H_2SO_4 annähernd neutralisiert und abfiltriert; es erstarrt beim Eindampfen zu einem Krystallbrei von resorcinmonoschwefelsaurem Kalium (BAUMANN, *B.* **11**, 1911; *H.* **2**, 341). — $KC_6H_5O_5S$. Tafeln. Triklin pinakoidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **1**, 584; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 345). Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon beim Stehen. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Schwefelsäure-mono-[3-methoxy-phenyl]-ester, 3-Methoxy-phenylschwefelsäure $C_7H_8O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 5,2 Tln. $K_2S_2O_7$ in eine Lösung von 5 Tln. Resorcinmonomethyläther und 2,25 Tln. KOH in wenig Wasser (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2364). — $KC_7H_7O_5S$. Blättchen. Löslich in Wasser und in heißem Alkohol. Ist in alkal. Lösung beständig; wird von Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmonomethyläther zerlegt.

Äthylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäureäthylester und Resorcinmonomethyläther (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1112). — Öl. Kp: 218°. Flüchtig mit Wasserdampf.

m-Phenylendischwefelsäure, Resorcindischwefelsäure $C_6H_6O_8S_2 = C_6H_4(O \cdot SO_3H)_2$. *Darst.* s. bei Resorcinmonoschwefelsäure. — $K_2C_6H_4O_8S_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (BAUMANN, *B.* **11**, 1912; *H.* **2**, 342). Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht zersetzt; durch Salzsäure wird aber in der Hitze vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure bewirkt (B.). Geht beim Erhitzen auf 160° in das Salz einer Resorcinsulfonsäure über (B.). Ist viel weniger giftig als Resorcin (STOLNIKOW, *H.* **8**, 278). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (B.). — $BaC_6H_4O_8S_2$. Nadeln (aus Wasser + absol. Alkohol) (B.).

m-Phenylendiphosphorigsäure-tetrachlorid, Resorcindiphosphorigsäure-tetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4P_2 = C_6H_4(O \cdot PCl_2)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 25 g Resorcin mit 250 g PCl_3 (KNAUER, *B.* **27**, 2566). — Flüssig. Raucht an der Luft. Kp_{56}: 240°. D^{19}: 1,5696. — Wird von Wasser leicht in Resorcin und H_3PO_3 zersetzt.

Phosphorsäure-tris-[3-oxy-phenyl]-ester, Tris-[3-oxy-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{15}O_7P = (HO \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$. *B.* Durch Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem PCl_5 und Zerlegen des Produktes durch Wasser (SECRETANT, *Bl.* [3] **15**, 363). — Enthält 1 Mol. H_2O. F: 75°.

Diphosphorsäureester des Isopropyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äthers $C_{15}H_{18}O_{10}P_2 = (CH_3)_2C[O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2]_2$. *B.* Aus Isopropyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther durch Erhitzen mit $POCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser (CAUSSE, *Bl.* [3] **7**, 565). — Krystallpulver.

m-Phenylendiphosphorsäure-tetraäthylester, Resorcindiphosphorsäure-tetraäthylester $C_{14}H_{24}O_8P_2 = C_6H_4[O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von m-Phenylendiphosphorsäure-tetrachlorid in Alkohol (KNAUER, *B.* **27**, 2567). — Sirup. Nicht flüchtig. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Resorcin, Alkohol und H_3PO_4.

m-Phenylendiphosphorsäure-tetrachlorid, Resorcindiphosphorsäure-tetrachlorid $C_6H_4O_4Cl_4P_2 = C_6H_4(O \cdot POCl_2)_2$. *B.* Bei 10—12-stdg. Kochen von 40 g Resorcin mit 160 g $POCl_3$; man destilliert das Produkt im Vakuum (KNAUER, *B.* **27**, 2567). — Öl. Raucht stark an der Luft. Kp_{115}: 263°; Kp_{75}: 216°. D^{15}: 1,643. — Wird von Wasser in Resorcin, HCl und H_3PO_4 zerlegt.

Substitutionsprodukte des Resorcins.

x-Chlor-resorcin $C_6H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Beim Eintropfen von 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin in der 3—4-fachen Menge absol. Äthers (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 322). — Undeutliche Krystalle. F: 89°; Kp: 255—256° (R.). Sublimierbar (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff (R.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen (R.). Läßt sich durch

Behandeln mit Blausäure und $AlCl_3$ in Benzol in Gegenwart von Chlorwasserstoff und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf in x-Chlor-2.4-dioxy-benzaldehyd überführen (GATTERMANN, *A.* **357**, 338). Gibt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung (R.).

x-Chlor-resorcin-dimethyläther $C_8H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* **11**, 1039). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. So gut wie unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und siedendem Alkohol.

x.x-Dichlor-resorcin $C_6H_4O_2Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Durch Zusammenreiben von Resorcin mit 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2, Schmelzen des Reaktionsproduktes und Behandeln mit noch $^1/_{10}$ Tl. des zuvor angewandten SO_2Cl_2; man reinigt das Produkt durch Sublimation (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 328). — Prismen (aus Wasser), welche bald verwittern. F: 77°. Kp: 249°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zerfließt im Ätherdampf. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 160° nicht angegriffen. Gibt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung.

x.x-Dichlor-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Mutterlauge von der Darst. des x-Chlor-resorcin-dimethyläthers (s. o.) (HÖNIG, *B.* **11**, 1040). — Gelbliches Öl. Färbt sich oberhalb 90° dunkler und zersetzt sich völlig bei 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig.

2.4.6-Trichlor-resorcin $C_6H_3O_2Cl_3 = HO\cdot C_6HCl_3\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Resorcin in Wasser (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 338), Eisessig (BENEDIKT, *M.* **4**, 224) oder Chloroform (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **23**, 3767, 3776). Beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid (RE.). Durch Reduktion von 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) mit Kaliumdisulfit (CLAASSEN, *B.* **11**, 1441; vgl. Z., RA., *B.* **23**, 3776) oder Zinnchlorür (Z., RA., *B.* **23**, 3778). Aus 2.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexandion-(1.3) (Syst. No. 667) durch Behandlung mit Sulfit oder Zinnchlorür (Z., RA., *B.* **24**, 913). — *Darst.* Man leitet in eine Lösung von 100 g Resorcin in 250 ccm Eisessig einen ziemlich raschen Chlorstrom, so daß die Lösung sich stark erwärmt, ohne zu sieden. Erstarrt eine herausgenommene Probe beim Herausnehmen, so gießt man die Lösung in eine Schale, läßt erkalten, saugt den Niederschlag möglichst gut ab und krystallisiert ihn dann aus siedendem Wasser um (BENEDIKT, *M.* **4**, 224; vgl. Z., RA., *B.* **23**, 3767, 3776). — Nadeln. F: 83° (RE.; BE.). Sublimiert unter bedeutender Zersetzung (RE.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (RE.). — Gibt bei der Oxydation mit einer alkal. Lösung von rotem Blutlaugensalz gelbe Krystalle, die bei ca. 60° schmelzen (STENHOUSE, GROVES, *B.* **13**, 1307). — Ferrichlorid erzeugt in der warmen, nicht zu verdünnten wäßr. Lösung eine weinrote Färbung (RE.).

Diacetat $C_{10}H_7O_4Cl_3 = C_6HCl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 116° (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **23**, 3777).

x.x.x-Trichlor-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_2Cl_3 = C_6HCl_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrocotoin $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$ (Syst. No. 802) durch Erhitzen mit PCl_5 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2979). Aus Protocotoin $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$ (Syst. No. 2842) durch Erhitzen mit PCl_5 (C., S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Tetrachlorresorcin $C_6H_2O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) mit Zinnchlorürlösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2689). — Nadeln (aus Wasser). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Chlor regeneriert das Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5).

Diäthyläther $C_{10}H_{10}O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Chlordinitrophloroglucindiäthyläther bei Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf eine Benzollösung von 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol in der Wärme, Verdunsten der Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Wasser (JACKSON, CARLTON, *Am.* **31**, 379). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Dipropyläther $C_{12}H_{14}O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Resorcindipropyläther in Eisessig (KARIOF, *B.* **13**, 1678). — Flüssig. Färbt sich über 70° dunkler und zersetzt sich über 100°. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 145°; unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2690).

„**Pentachlorresorcin**" $C_6HO_2Cl_5$ s. 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $HC\langle\begin{smallmatrix}CCl\cdot CO\\CCl_2\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle CCl_2$, Syst. No. 668.

„**Hexachlorresorcin**" $C_6O_2Cl_6$ s. Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), Syst. No. 668.

2 oder 4-Brom-resorcin $C_6H_5O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 3 oder 5-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure mit 50 Tln. Wasser (ZEHENTER, *M.* **8**, 293). — Warzen. F: 91°. Sublimiert nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, weniger in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, CS_2. — Bromwasser erzeugt 2.4.6-Tribrom-resorcin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° wird alles Brom als HBr abgespalten. Beim Kochen der wäßr. Lösung mit $KHCO_3$ unter Zusatz von $SnCl_2$ entsteht 2.4-Dioxy-benzoesäure. — Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett, durch NH_3 grasgrün bis bläulich gefärbt.

x-Brom-resorcin-dipropyläther $C_{12}H_{17}O_2Br = C_6H_3Br(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindipropyläther (KARIOF, *B.* **13**, 1679). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Wasser.

x.x-Dichlor-x-brom-resorcin $C_6H_3O_2Cl_2Br = HO\cdot C_6HCl_2Br\cdot OH$. *B.* Aus x.x-Dichlor-resorcin in heißer wäßr. Lösung mit Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 330). — Nadeln (aus Wasser). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

2.4-Dibrom-resorcin $C_6H_4O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoesäure mit Wasser (ZEHENTER, *M.* **2**, 478; R. MEYER, CONZETTI, *B.* **32**, 2106). Neben 3′.5′-Dibrom-2′.4′-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1440) beim Erhitzen von Eosinkalium mit 20 Tln. 50%iger Natronlauge auf 140° (A. W. HOFMANN, *B.* **8**, 64; BAEYER, *A.* **183**, 56). — Nadeln (aus warmem Wasser) von bromphenolartigem Geruch (R. M., C.). F: 91,5—92,5° (R. M., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol (B.). — Liefert, mit Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ erhitzt, Eosin (R. M., C.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die bald verschwindet, und dann einen rotbraunen Niederschlag (B.; Z.). Wird durch Bleiacetat gefällt (Z.).

4.6-Dibrom-resorcin $C_6H_4O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Vermischen von in viel Schwefelkohlenstoff verteiltem Resorcin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff unter guter Kühlung (ZEHENTER, *M.* **8**, 296). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. F: 110—112°. Sublimiert im Kohlensäurestrome bei 120—130° fast unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther. — Bromwasser erzeugt 2.4.6-Tribrom-resorcin. Beim Kochen in wäßr. Lösung mit $KHCO_3$ unter Zusatz von $SnCl_2$ entsteht 2.4-Dioxy-benzoesäure. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindiäthyläther (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 303; JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 120), neben x.x-Dibrom-resorcin-diäthyläther (s. u.) (H., Z.). — Prismen (aus Alkohol). F: 100—101° (H., Z.). — Liefert beim Erhitzen mit Brom 2.4.6-Tribrom-resorcin-diäthyläther (J., D.). Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure entsteht 4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther (J., D.).

x.x-Dibrom-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure (HÖNIG, *B.* **11**, 1041) oder alkoh. (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2365) Lösung von Resorcindimethyläther. — Krystalle. F: 137—138° (H.), 141° (T., P.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (H.; T., P.).

x.x-Dibrom-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben 4.6-Dibrom-resorcin-diäthyläther beim Eintropfen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindiäthyläther (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 303). — Nädelchen. F: 75—77°. Leichter löslich in Alkohol und Essigsäure als 4.6-Dibrom-resorcin-diäthyläther.

2-Chlor-4.6-dibrom-resorcin $C_6H_3O_2ClBr_2 = HO\cdot C_6HClBr_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.4-Dichlor-2.6.6-tribrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) beim Erwärmen mit $NaHSO_3$ (BENEDIKT, *M.* **4**, 227). — Krystalle (aus Eisessig). F: 86°.

x-Chlor-x.x-dibrom-resorcin $C_6H_3O_2ClBr_2 = HO\cdot C_6HClBr_2\cdot OH$. *B.* Aus x-Chlor-resorcin in 80° heißer wäßr. Lösung mit Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 325). — Nadeln (aus Wasser). F: 105°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser.

„**Trichlordibromresorcin**" $C_6HO_2Cl_3Br_2$ s. 2.4.6-Trichlor-4.6-dibrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $HC<^{CCl-CO}_{CClBr\cdot CO}>CClBr$, Syst. No. 668.

2.4.6-Tribrom-resorcin $C_6H_3O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus Resorcin und Bromwasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 357). Durch Reduktion von 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (STENHOUSE, *A.* **163**, 184; CLAASSEN, *B.* **11**, 1439; BENEDIKT, *B.* **11**, 2168; *M.* **1**, 351). — *Darst.* Man vermischt die Lösungen von 50 g Resorcin in 2 Liter Wasser und von 72 ccm Brom in 1 Liter roher Salzsäure (BENEDIKT, *M.* **4**, 227). Man tröpfelt 3 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Tl. Resorcin in 5 Tln. Eisessig (BE., *M.* **4**, 227). — Nadeln (aus Wasser). F: 111° (BE., *B.* **11**, 2168; JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 124). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (H., BA.). — Gibt mit Natriumnitrit und Eisessig 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (DAHMER, *A.* **333**, 360). Liefert mit Salpetersäure 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin (J., DU., *Am.* **18**, 130; DA.; MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2824). — $Na_2C_6HO_2Br_3 + 2C_2H_5\cdot OH$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-resorcin in absol. Äther mit einer alkoh. Natriumäthylatlösung (J., DU.). Prismen. Schwärzt sich rasch.

Monomethyläther $C_7H_5O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Resorcinmonomethyläther in eisessigsaurer Lösung (BENEDIKT, *M.* **1**, 368) oder in äther. Lösung (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2364). — Nadeln. F: 99° (B.), 104° (T., P.). Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (T., P.).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = C_6HBr_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des 4.6-Dibrom-resorcin-diäthyläthers mit Brom (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 121). — F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Chloroform und Ligroin. — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-diäthyläther.

Monoacetat $C_8H_5O_3Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer verdünnt-alkoh. Lösung von 1 Tl. Resorcindiacetat mit 5 Tln. Brom und 40 Tln. Wasser (CLAASSEN, *B.* **11**, 1441). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 114°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.4.6-Tribrom-resorcin.

Diacetat $C_{10}H_7O_4Br_3 = C_6HBr_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-resorcin und Acetylchlorid bei 100° (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 131). Beim Kochen von 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* **11**, 1439). — Nadeln. F: 108° (C.). Mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (C.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-diacetat (J., D.).

„**Dichlortribromresorcin**" $C_6HO_2Cl_2Br_3$ s. 4.4-Dichlor-2.6.6-tribrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $HC<^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot CO}>CCl_2$, Syst. No. 668.

Tetrabromresorcin $C_6H_2O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) mit konz. Schwefelsäure (CLAASSEN, *B.* **11**, 1440). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 163° (C.), 167° (BENEDIKT, *M.* **1**, 366). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser (C.).

Diacetat $C_{10}H_6O_4Br_4 = C_6Br_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* **11**, 1441). — F: 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

„**Pentabromresorcin**" $C_6HO_2Br_5$ s. 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $HC<^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot CO}>CBr_2$, Syst. No. 668.

„**Hexabromresorcin**" $C_6O_2Br_6$ s. Hexabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $BrC<^{CBr\cdot CO}_{CBr_2\cdot CO}>CBr_2$, Syst. No. 668.

2-Jod-resorcin-dimethyläther $C_8H_9O_2I = C_6H_3I(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-resorcin-dimethyläther durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumsulfatlösung mit KI (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4014). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 103°. Löslich in kaltem Alkohol, sonst sehr leicht löslich.

x-Jod-resorcin $C_6H_5O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 Tln. Resorcin und 24 Tln. Jod in 60 Tln. Äther nach und nach mit 110 Tln. Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* **171**, 311). — Prismen. F: 67°.

2.4.6-Trijod-resorcin $C_6H_3O_2I_3 = HO \cdot C_6HI_3 \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Resorcinlösung mit Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* **9**, 1752). Durch Eintragen einer wäßr. Lösung von 2 Tln. Resorcin in eine Lösung von 3 Tln. Kaliumjodat in Wasser, der man vorher eine Lösung von 12 Tln. Jod in Jodkalium zugesetzt hat, und Behandeln des Reaktionsproduktes in alkoh. Lösung mit $KHSO_3$ (CLAASSEN, *B.* **11**, 1442). Man löst 1 Mol.-Gew. Resorcin in Wasser, gibt 6—7 Mol.-Gew. KI hinzu, macht mit Alkali alkalisch, verdünnt stark, setzt die theoretische Menge Chlorkalklösung und dann Salzsäure hinzu (DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 324). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 145° (M., N.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (M., N.). — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin (M., N.).

Diacetat $C_{10}H_7O_4I_3 = C_6HI_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trijod-resorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* **11**, 1443). — Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Nitrosoresorcin $C_6H_5O_3N = HO \cdot C_6H_3(NO) \cdot OH$ bezw. $O:C_6H_3(:N \cdot OH) \cdot OH$ und Nitrosoresorcin-monoalkyläther s. bei Oxychinonen, Syst. No. 771.

x-Nitroso-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_3(NO)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben viel 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther beim Auflösen von 1 Tl. Resorcindiäthyläther in 10 Tln. Eisessig, Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff und Hinzufügen von 2 Mol.-Gew. Alkalinitrit unter Abkühlen (KRAUS, *M.* **12**, 371, 373). — Krystalle. F: 122—123°. Löslich in kaltem Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther, weniger in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Löslich mit blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure.

2.6-Dibrom-4-nitroso-resorcin $C_6H_3O_3NBr_2 = HO \cdot C_6HBr_2(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit 3.5-Dibrom-2-oxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) $O:C_6HBr_2(:N \cdot OH) \cdot OH$, Syst. No. 771.

2.4-Dinitroso-resorcin $C_6H_4O_4N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO)_2 \cdot OH$ ist desmotrop mit Cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5) $O:C_6H_2(:N \cdot OH)_2:O$, Syst. No. 716.

2-Nitro-resorcin $C_6H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Bei Behandlung einer äther. Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, neben 4-Nitro-resorcin und dem Hauptprodukt Resazurin[1]) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 887, 894). — *Darst.* Resorcin wird durch rauchende Schwefelsäure in Resorcin-disulfonsäure-(4.6) übergeführt, letztere mittels einer Mischung von HNO_3 und rauchender Schwefelsäure zur 2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) nitriert und diese mit Schwefelsäure erhitzt (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **37**, 726; D. R. P. 145190; *C.* **1903** II, 973). — Orangerote Prismen (aus wäßr. Alkohol). Riecht intensiv wie o-Nitro-phenol (W., BE.). F: 85°; destillierbar; mit Wasserdampf flüchtig (Unterschied von 4-Nitro-resorcin) (W., BE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,13 \times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 302).

Dimethyläther $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *Darst.* Durch Schütteln einer Lösung von 2 Nitro-resorcin in der theoretischen Menge 5n-Natronlauge mit etwas überschüssigem Dimethylsulfat (VERMEULEN, *R.* **25**, 26) oder durch Schütteln einer Lösung von 10 Tln. 2-Nitro-resorcin in 100 Tln. 10%iger Natronlauge mit 25 Tln. Dimethylsulfat erst bei 50° bis 60°, dann bei 70—80° (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4001; vgl. K., F., *B.* **39**, 2724). — Etwas gelbstichige Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) (K., F.). F: 130°; $D^{139,0}_{4}$: 1,1521 (V.). Löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Äther, sehr wenig in Ligroin (K., F.). — Färbt sich im Sonnenlicht allmählich grünlich (K., F.). Gibt mit Brom in Eisessig 4-Brom- und 4.6-Dibrom-2-nitro-resorcin-dimethyläther (K., F.). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,45) in der Kälte 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther, beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) 2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther (K., F.). Wird beim Kochen mit alkoh. Kali nur wenig verändert (K., F.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (K., F.).

Diäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-resorcin, Äthyljodid und alkoh. Kali (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 2723 Anm.). — Fast weiß mit einem schwachen Stich ins Gelbe. F: 106—107°.

4-Nitro-resorcin $C_6H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Bei Behandlung einer äther. Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, neben 2-Nitro-resorcin und dem Hauptprodukt Resazurin[1]) (WESELSKY, *A.* **164**, 1; W., BENEDIKT, *M.* **1**, 887). Durch Oxy-

---

[1]) Vgl. S. 798 bei Resorcin.

dation von 4-Nitroso-resorcin mit H_2O_2 in alkal. Lösung (EHRLICH, *M.* 8, 426; BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 106). Aus 4-Nitro-resorcin-dibenzoat (Syst. No. 901) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SCHIAPARELLI, ABELLI, *G.* **13**, 258; ERRERA, *G.* **15**, 272). Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzolsulfonsäure durch Erhitzen mit Ätzalkalien unter Druck auf ca. 130° (KALLE & Co., D. R. P. 127283; *C.* **1902** I, 151; vgl. K. & Co., D. R. P. 150982; *C.* **1904** I, 1235). Aus 5-Nitro-2.4-dioxy-benzoesäure beim Erhitzen mit Wasser auf 160° (v. HEMMELMAYR, *M.* **26**, 188). — Zitronengelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit $^1/_2H_2O$, das im Vakuum über Schwefelsäure entweicht (v. H.). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 80°, wasserfrei bei 113° (v. H.), 115° (W.). Sublimierbar (v. H.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (Unterschied vom 2-Nitro-resorcin) (W., BEN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0{,}12\times10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 302). — Liefert bei Behandlung mit konz. oder rauchender Schwefelsäure eine Nitro-resorcin-sulfonsäure (Syst. No. 1563) und den 4.4'- oder 6.6'-Dinitro-3.3'-dioxy-diphenyläther (HAZURA, *M.* **4**, 610; HA., JULIUS, *M.* **5**, 188). Gibt bei der Einw. von Formaldehyd und verd. Schwefelsäure den Nitro-oxy-saligenin-methylenäther

HO·C_6H_2(·O·CH_2·O·CH_2·)·NO_2 (Ring: HO·, O_2N·; –O–CH_2–O–CH_2–) (?)

(Syst. No. 2695) (Bo., BER.). — $Ba(C_6H_4O_4N)_2 + 2C_6H_5O_4N + 2H_2O$. *B.* Aus dem neutralen Salz durch Essigsäure (W.). Goldgelbe Nadeln. — $Ba(C_6H_4O_4N)_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die heiße Lösung des neutralen Salzes (W.). Goldgelbe Nadeln. — $BaC_6H_3O_4N + 5H_2O$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin in heißer wäßr. Lösung mit Barytwasser (W.). Orangerote Nadeln oder rote Prismen. Triklin (?) (DITSCHEINER, *A.* **164**, 2).

4-Nitro-resorcin-1-methyläther $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther beim Versetzen der äther. Lösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure unter Kühlung, neben 4-Nitro-resorcin-3-methyläther und Farbstoffen; man trennt die beiden Äther durch Destillation mit Wasserdampf, wobei nur der 1-Methyläther übergeht (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 892, 898). Man erhitzt 5-Chlor-2-nitro-anisol 3 Stdn. lang mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf 150°, verdampft den Methylalkohol, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtriert vom gleichzeitig gebildeten 4-Nitro-resorcin-dimethyläther ab und versetzt die wäßr. Lösung mit Salzsäure (BLANKSMA, *R.* **21**, 322). Durch Diazotieren von 4.5-Dinitro-2-amino-anisol und Eintragen des gebildeten Anhydro-4-nitro-3-oxy-6-diazo-anisols (Syst. No. 2199) in alkoh. Natronlauge (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238; vgl. FREYSS, *C.* **1901** I, 739). — Krystalle. F: 95° (W., BE.). Flüchtig mit Wasserdampf (W., BE.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 4.6-Dinitro-resorcin-monomethyläther (M., E.).

4-Nitro-resorcin-3-methyläther $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. bei 4-Nitro-resorcin-1-methyläther. — F: 144° (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 898). Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

4-Nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin-1-methyläther mit Dimethylsulfat und Alkali (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238; vgl. FREYSS, *C.* **1901** I, 739). Durch 3-stündiges Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-anisol mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf 150° (BLANKSMA, *R.* **21**, 322). Aus 5-Brom-2-nitro-anisol durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol auf 150° (B., *R.* **23**, 119). Aus 2.5-Dinitro-anisol beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (VERMEULEN, *R.* **25**, 22). Aus 3.4-Dinitro-anisol beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (V.). Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol auf 150° (B., *R.* **23**, 120). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) (V.). F: 76—77° (V.), 74° (B., *R.* **23**, 120 Anm. 2), 72—73° (F.; M., E.). $D_4^{132,4}$: 1,1876; löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin (V.). — Liefert mit kalter rauchender Salpetersäure 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther (M., E.).

4-Nitro-resorcin-1-äthyläther $C_8H_9O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kali, Ätzkali und etwas Wasser im Druckrohr auf 140° (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 897). Aus Resorcinmonoäthyläther bei Behandlung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, neben zwei Farbstoffen (vgl. über diese NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 719) und 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (W., B.). Aus Resorcindiäthyläther bei Behandlung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, neben 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (W., B.; vgl. N., M.). — Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln. F: 79°; flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigsäure (W., B.).

4-Nitro-resorcin-3-äthyläther $C_8H_9O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* s. auch bei 4-Nitro-resorcin-1-äthyläther. Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Äther übergossenen 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther (Syst. No. 771) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 896). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol oder Eisessig), kompakte Krystalle (aus Benzol). F: 131°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

4-Nitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin, Äthyljodid und alkoh. Kali (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 2725). — Fast weiß. F: 85°.

4.4'- oder 6.6'-Dinitro-3.3'-dioxy-diphenyläther $C_{12}H_8O_7N_2 = [HO \cdot C_6H_3(NO_2)]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-resorcin mit konz. Schwefelsäure, neben einer Nitroresorcin-sulfonsäure (HAZURA, *M.* **4**, 610). — *Darst.* Man löst 1 g 4-Nitro-resorcin in $2^1/_2$ ccm rauchender Schwefelsäure und gießt die Lösung sofort in Wasser (H., JULIUS, *M.* **5**, 188). — Krystallisiert aus heißem Wasser in hellrosaroten, wasserfreien Nadeln oder mit $1 H_2O$ in braunroten Warzen; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Alkohol (H., J.). — Wird von konz. Salpetersäure in 2.4.6-Trinitro-resorcin übergeführt (H., J.). — $Ba(C_{12}H_7O_7N_2)_2 + 2H_2O$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H., J.). — $BaC_{12}H_6O_7N_2 + 5^1/_2 H_2O$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H., J.).

4-Nitro-resorcin-diacetat $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin und Acetylchlorid in Gegenwart von etwas Zinkpulver (ERRERA, *G.* **15**, 273). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90—91°. — Liefert in äther. Lösung mit Brom und etwas Jod 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin.

5-Nitro-resorcin $C_6H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus seinem Monomethyläther durch Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 165° (BLANKSMA, *R.* **27**, 27). Aus 5-Nitro-3-amino-phenol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumchloridlösung (B.). — Krystalle (aus Wasser). F: 158°. — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure Tetranitroresorcin.

Monomethyläther $C_7H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 5 g 5-Nitro-3-amino-anisol in 25 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser mittels 2,5 g $NaNO_2$ und kocht die mit 500 ccm Wasser verdünnte Lösung (VERMEULEN, *R.* **25**, 26). — Gelbe Krystalle. F: 141—142° (V.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure Tetranitroresorcin-monomethyläther (BLANKSMA, *R.* **27**, 35).

Dimethyläther $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-monomethyl-äther in Natronlauge mittels Dimethylsulfats (VERMEULEN, *R.* **25**, 27). — Hellgelbe Nadeln (aus Äthylacetat). F: 89°; $D^{111,8}_4$: 1,1693 (V.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin (V.). — Gibt bei Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,45) 4.5-Dinitro-resorcin-dimethyläther, mit Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure 4.5.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther (BLANKSMA, *R.* **27**, 39, 251).

Monoäthyläther $C_8H_9O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-phenetol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (BLANKSMA, *R.* **27**, 27). — Krystalle (aus Wasser). F: 80°.

x-Nitro-resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{18}H_9O_{12}N_5 = C_6H_3(NO_2)[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3587). — F: 68°. — Beim Kochen mit Anilin entsteht 2.4-Dinitro-diphenylamin.

4-Chlor-2-nitro-resorcin $C_6H_4O_4NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung der aus 2.3-Dinitro-4-amino-anisol in Eisessig mit Nitrit sich bildenden Diazoniumverbindung mit starker Salzsäure und nachfolgende Dampfdestillation (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 1000). — Rote Platten (aus Alkohol). F: 128°. — Gibt beim Erhitzen im trocknen Rohr einen grünlichen Dampf, welcher sich zu den unveränderten roten Krystallen kondensiert. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 116—117° [silberglänzende Blättchen aus heißem Wasser].

4-Chlor-2-nitro-resorcin-1-methyläther $C_7H_6O_4NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung der aus 2.3-Dinitro-4-amino-anisol in Eisessig mit Nitrit sich bildenden Diazoniumverbindung mit Salzsäure und Kupferchlorür (MEL., EY., *Soc.* **81**, 999). — Goldrote Platten. F: 89°.

4-Chlor-2-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NCl = C_6H_2Cl(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-resorcin-1-methyläther und Dimethylsulfat in alkal. Lösung beim Erhitzen (MEL., EY., *Soc.* **81**, 999). — Weiße Platten (aus Alkohol). F: 66—67°.

6-Chlor-4-nitro-resorcin-dimethyläther (?) $C_8H_8O_4NCl = C_6H_2Cl(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135331; *C.* **1902** II, 1351). — Schwach gelb gefärbte, irisierende Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 125,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

6-Chlor-4-nitro-resorcin-diäthyläther (?) $C_{10}H_{12}O_4NCl = C_6H_2Cl(NO_2)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in äthylalkoholischer

Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135331; *C.* **1902** II, 1351). — Schwach rötliche Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 120,5°.

4-Brom-2-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-resorcin-dimethyläther und der berechneten Menge Brom in Eisessig (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4002). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig.

2 oder 6-Brom-4-nitro-resorcin-1-äthyläther $C_8H_8O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine essigsaure Lösung von 4-Nitro-resorcin-1-äthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 898). — Gelbe Nadeln. F: 114°.

x-Brom-5-nitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-diäthyläther mit alkoh. Natriumäthylatlösung (JACKSON, WARREN, *Am.* **15**, 641). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kaltem Methylalkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

4.6-Dibrom-2-nitro-resorcin $C_6H_3O_4NBr_2 = HO\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Bromieren von 2-Nitro-resorcin in Eisessiglösung (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 895). — Krystalle (aus Eisessig). F: 117°.

4.6-Dibrom-2-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_4NBr_2 = C_6HBr_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-resorcin-dimethyläther mit 2 oder mehr Mol.-Gew. Brom in Eisessig (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4002). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin $C_6H_3O_4NBr_2 = HO\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine äther. Lösung von 4-Nitro-resorcin (WESELSKY, *A.* **164**, 7). Aus 4-Nitro-resorcin-diacetat und Brom in Äther bei Gegenwart von etwas Jod (ERRERA, *G.* **15**, 274). Bei der Einw. von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf eine äther. Lösung von 2.4.6-Tribrom-resorcin (W.). Aus 2.4.6-Tribrom-resorcin und Natriumnitrit in Eisessig (DAHMER, *A.* **333**, 360). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol) (W.), braungelbe Schuppen (aus Eisessig) (D.). F: 148—149° (D.), 147—148° (E.), 147° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, sehr wenig in Benzin (D.). — $Ba(C_6H_2O_4NBr_2)_2 + 4H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W.).

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_4NBr_2 = C_6HBr_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* 2 g 3.4.5-Tribrom-1.2-dinitro-benzol werden mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht (JACKSON, FISKE, *Am.* **30**, 57, 70). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Methylalkohol, Eisessig, Ligroin, unlöslich in Wasser.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-3-äthyläther $C_8H_7O_4NBr_2 = HO\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Bromieren von 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **1**, 897). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 69°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin $C_6H_2O_4NBr_3 = HO\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

Monomethyläther $C_7H_4O_4NBr_3 = HO\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-monomethyläther mit Bromwasser (BL., *R.* **27**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°.

Dimethyläther $C_8H_6O_4NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, hergestellt aus 1,5 g Natrium (JACKSON, WARREN, *Am.* **13**, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 126°. Mäßig löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Monoäthyläther $C_8H_6O_4NBr_3 = HO\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-monoäthyläther durch Bromwasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}O_4NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von 10 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit der Lösung von 1,5 g Natrium in absol. Alkohol (JACKSON, WARREN, *Am.* **13**, 184; **15**, 618). Beim Auflösen von 2.4.6-Tribrom-resorcin-diäthyläther in rauchender Salpetersäure (J., DUNLAP, *Am.* **16**, 122). — Prismen (aus Alkohol). F: 101° (J., W., *Am.* **13**, 185). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung x-Brom-5-nitro-resorcin-diäthyläther (J., W., *Am.* **15**, 641).

Diacetat $C_{10}H_6O_6NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von 2.4.6-Tribrom-resorcin-diacetat in rauchender Salpetersäure (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **16**, 132). — Prismen (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

4-Jod-2-nitro-resorcin-1-methyläther $C_7H_6O_4NI = HO\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-anisol in Eisessig mit Nitrit und kocht die Diazoniumverbindung mit Jodwasserstoffsäure (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1484). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 87°.

6-Jod-4-nitro-resorcin-1-methyläther $C_7H_6O_4NI = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238; M., STEPHENS, *Soc.* 87, 1201. — *B.* Man diazotiert 4.5-Dinitro-2-amino-anisol mit Natriumnitrit in Eisessig und kocht das erhaltene Anhydro-4-nitro-3-oxy-6-diazo-anisol (Syst. No. 2199) mit Jodwasserstoffsäure (M., WECHSLER, *Soc.* 77, 1173). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°.

6-Jod-4-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NI = C_6H_2I(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Jod-4-nitro-resorcin-1-methyläther mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* 87, 1201). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

x.x-Dijod-4-nitro-resorcin $C_6H_3O_4NI_2 = HO \cdot C_6HI_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 4-Nitro-resorcin abwechselnd mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Gelbe Nadeln.

4-Nitroso-2-nitro-resorcin $C_6H_4O_5N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO)(NO_2) \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) $O:C_6H_2(NO_2)(:N \cdot OH) \cdot OH$, Syst. No. 771.

2.4-Dinitro-resorcin $C_6H_4O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* 21, 3121. — *B.* Durch Einw. nitroser Gase auf in Äther suspendiertes 4-Nitroso-resorcin (Syst. No. 771) (FÈVRE, *Bl.* [2] 39, 589). Beim Behandeln von 2.4-Dinitroso-resorcin (Syst. No. 716) in äther. Suspension mit nitrosen Gasen, entwickelt aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,4) (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* 2, 323). Aus 2.4-Dinitroso-resorcin beim Behandeln mit kalter Salpetersäure (v. KOST., FEI.). Aus 2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläther bei 5-stündigem Erhitzen mit 30%iger Salzsäure in geschlossenem Rohr (BLANKSMA, *R.* 27, 55). In geringer Menge neben viel 2.4-Dichlor-1.3.5-trinitro-benzol beim Behandeln von 2.4-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit $HNO_3 + H_2SO_4$ (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 18 I, 102). Aus 2.4-Dibrom-1.3-dinitro-benzol bei Einw. von Kalilauge (KÖ., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 472). Aus 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-benzoesäure beim Kochen mit Wasser (v. HEMMELMAYR, *M.* 26, 194). Beim Kochen von 2.6-Dinitro-3-aminophenol (Syst. No. 1840) mit wäßr. Kalilauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 7, 98). Beim Kochen von 2.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol mit verd. Kalilauge (L., FL., *M.* 6, 814). — *Darst.* Man behandelt 2.4-Dinitroso-resorcin mit der 4-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,3) unter Kühlung (v. KOST., FEI.). — Gelbe Blättchen. F: 147—148° (v. HE.), 145° (L., FL., *M.* 6, 814; 7, 98), 142° (BE., v. HÜ.). Teilweise unzersetzt sublimierbar (BE., v. HÜ.). Verpufft bei starkem Erhitzen (BE., v. HÜ.). Zerfließt in Alkohol (L., FL., *M.* 6, 814). — Gibt bei der Reduktion mit wäßr.-alkoh. Schwefelammonium 4-Nitro-2-amino-resorcin (Syst. No. 1869) (BE., v. HÜ.; vgl. v. KOST., FEI.). Wird beim Erwärmen selbst mit sehr verd. Salpetersäure in 2.4.6-Trinitro-resorcin übergeführt (BE., v. HÜ.; L., FL., *M.* 6, 816). — $K_2C_6H_2O_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (L., FL., *M.* 6, 816). — $Ag_2C_6H_2O_6N_2 + H_2O$. Hellroter Niederschlag (L., FL., *M.* 6, 816). — $BaC_6H_2O_6N_2$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (BE., v. HÜ.; L., FL., *M.* 6, 815). — $BaC_6H_2O_6N_2 + H_2O$. Krystallinische Flocken (v. HE.). — $BaC_6H_2O_6N_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser (v. HE.).

2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-anisol durch Erhitzen mit wäßr. Sodalösung (BLANKSMA, *C.* 1909 I, 644). Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther mit wäßr. Sodalösung (B.). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 108°.

2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) auf 2-Nitro-resorcin-dimethyläther in der Kälte (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* 40, 4003). Aus 2.3.4-Trinitro-anisol durch Erwärmen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (BLANKSMA, *C.* 1909 I, 645). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol) (K., F.). F: 73° (B.), 72° (K., F.). Erhitzt man bis zur Verflüssigung, so erstarrt die unterkühlte Schmelze zu einer zweiten Form vom Schmelzpunkt ca. 62°; in Berührung mit einem Keim des bei 72° schmelzenden Präparats liefert die Schmelze dagegen diese Form (K., F.). Färbt sich am Licht rotbraun (B.). — Wird von kochender Sodalösung zu 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther verseift (B.).

2.4-Dinitro-resorcin-1-äthyläther $C_8H_8O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2.3.4-Trinitro-phenetol mit Sodalösung (BLANKSMA, *R.* 27, 56). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118°.

2.4-Dinitro-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-phenetol mit methylalkoh. Natriummethylat (BLA., *R.* 27, 55). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 69°. Färbt sich im Sonnenlicht rotbraun. — Bei der Nitrierung entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-methyläthyläther.

2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläther bei Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf 2.3.4-Trinitro-anisol (Bla., *C.* **1909** I, 1809).

2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-phenetol mit absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (Bla., *R.* **27**, 54). Aus 2.3.4-Trinitro-anisol und alkoh. Natriumäthylatlösung, neben 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther (Bla., *C.* **1909** I, 1809). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 57°. Färbt sich im Sonnenlicht rubinrot (Bla., *R.* **27**, 54). — Gibt bei der Nitrierung 2.4.6-Trinitro-resorcin-diäthyläther (Bla., *R.* **27**, 55). Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure 2.4-Dinitro-resorcin (Bla., *R.* **27**, 55).

4.5-Dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-dimethyläther mit Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung (Bla., *R.* **27**, 254). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Färbt sich am Licht braun. — Gibt bei Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) + Schwefelsäure 4.5.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther.

4.6-Dinitro-resorcin $C_6H_4O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. Kostanecki, *B.* **21**, 3117. — *B.* Man trägt Resorcindiacetat in das 4—5-fache Volumen stark gekühlter rauchender Salpetersäure ein, gießt nach 2—3 Minuten auf Eis, zieht den gebildeten Niederschlag zweimal mit siedendem Alkohol aus und kocht ihn $^1/_2$ Stde. mit 30%iger Salzsäure; man krystallisiert das freie 4.6-Dinitro-resorcin aus viel siedendem Wasser um, wobei Styphninsäure in Lösung bleibt (Typke, *B.* **16**, 552; vgl. Schiaparelli, Abelli, *G.* **13**, 258; *B.* **16**, 872). Aus 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther durch Erwärmen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (Blanksma, Meerum Terwogt, *R.* **21**, 289). Durch Erhitzen von 4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther mit Schwefelsäure (D: 1,44) (Jackson, Koch, *Am.* **21**, 527). Aus dem Kaliumsalz des Anhydro-4.6-dinitro-2-diazo-resorcins (Syst. No. 2199) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (Benedikt, v. Hübl, *M.* **2**, 329; vgl. v. Kost., Feinstein, *B.* **21**, 3123). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 215° (Bl., M. Te.), 214,5° (Sch., Ab., *B.* **16**, 872), 212,5° (Ty.). Sublimierbar (Be., v. H.; Ty.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Eisessig, schwieriger in Benzol und Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (Ty.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 4.6-Diamino-resorcin (Syst. No. 1869) reduziert (Ty.). Liefert mit salpetriger Säure rotbraune Krystalle, die sich oberhalb 230° unter Explosion zersetzen, wahrscheinlich ein Nitrosodinitroresorcin (Bl., M. Te.). Wird von kochender konz. Salpetersäure nicht verändert (Be., v. H.), durch Salpeterschwefelsäure aber in 2.4.6-Trinitro-resorcin übergeführt (v. Kost., Fei.) — Färbt die Haut und tierische Faser gelb (Ty.). — Neutrales Ammoniumsalz. Nadeln. Im durchfallenden Licht gelbbraun, im auffallenden bläulich. Ziemlich schwer in Wasser löslich (Ty.). — $Ag_2C_6H_2O_6N_2$. Kupferfarbene Nadeln (Ty.). — $Ba(C_6H_3O_6N_2)_2$. Gelbe Nädelchen. Explodiert in der Hitze (Ty.). — $BaC_6H_2O_6N_2$. Karminrote Schuppen mit violettem Reflex; gelbe Täfelchen oder Nadeln. Spurenweise löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem. Explodiert äußerst heftig beim Erhitzen (Ty.).

Monomethyläther $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin-1-methyläther und rauchender Salpetersäure in der Kälte (Meldola, Eyre, *P. Ch. S.* No. 238). Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (Blanksma, *R.* **23**, 122). — Gelbe Platten. F: 110,5° (M., E.), 110° (B.).

Dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcindimethyläther in essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure (Meldola, Eyre, *P. Ch. S.* No. 238). Aus 4-Nitro-resorcin-dimethyläther mit rauchender Salpetersäure (Mel., E.). Durch Einw. von methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf 4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther (Blanksma, *C.* **1909** I, 1809), 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol (B., *R.* **23**, 122), 5-Brom-2.4-dinitro-anisol (B., *R.* **23**, 120), 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol (B., *C.* **1909** I, 1809) oder 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (B., Meerum Terwogt, *R.* **21**, 288). Aus 4.6-Dinitro-5-amino-resorcin-dimethyläther durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol (B., *R.* **27**, 252). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (B., Mee. T.), 154° (Mel., E.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—180° 4.6-Dinitro-resorcin (B., Mee. T.). Liefert mit alkoh. Ammoniak 4.6-Dinitro-1.3-diamino-benzol (B., Mee. T.). Gibt mit alkoh. Natriumäthylatlösung 4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther (B., *C.* **1909** I, 1809).

Monoäthyläther $C_8H_8O_6N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther (Syst. No. 771) in konz. Salpetersäure (Aronheim, *B.* **12**, 32). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man in der Kälte 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Benzol, mit alkoh. Natriumäthylatlösung behandelt, das Lösungsmittel verdunsten läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser wäscht (Jackson, Koch, *Am.* **21**, 522, 525). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 77° (J., K.), 75° (A.). Schwer löslich in kaltem, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heißem Wasser (A.). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,44) 4.6-Dinitro-resorcin (J., K.). — $Ba(C_8H_7O_6N_2)_2 + 2H_2O$ (bei 100°) (J., K.).

Diäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-resorcin-diäthyläther durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 122). Durch Einw. alkoh. Natriumäthylatlösung auf 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther (BLANKSMA, *C.* **1909** I, 1809), 5-Brom-4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther (J., WARREN, *Am.* **13**, 173), 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol (B., *C.* **1909** I, 1809), 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol (B., *R.* **23**, 123), 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (B., MEERUM TERWOGT, *R.* **21**, 287), 4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol (J., COHOE, *Am.* **28**, 6), 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol (J., W.; J., KOCH, *Am.* **21**, 519), 2.4.6-Trijod-1.3-dinitro-benzol (J., LANGMAID, *Am.* **32**, 303). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 133° (J., W.). Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, nicht sehr löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform und Eisessig (J., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,44) 4.6-Dinitro-resorcin (J., K.). Gibt mit methylalkoh. Natriummethylat 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther (B., *C.* **1909** I, 1809).

Diphenyläther $C_{18}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* 5 g 4.6-Dibrom-1.3-dinitrobenzol werden allmählich einem dicken Brei aus 5 g Phenol und gepulvertem Natriumhydrat zugefügt (JACKSON, COHOE, *Am.* **26**, 7). — Prismen. F: 129°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Toluol, Chloroform, heißem Alkohol, schwer löslich in Äther. — Bei der Einw. von Natriummalonester scheint eine Phenoxygruppe gegen den Malonesterrest ausgetauscht zu werden.

x.x-Dinitro-resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{18}H_8O_{14}N_6 = C_6H_2(NO_2)_2[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Resorcin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther und Salpeterschwefelsäure in der Wärme (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3587). — F: 220°. — Beim Kochen mit Anilin entsteht 2.4-Dinitro-diphenylamin.

2-Chlor-4.6-dinitro-resorcin $C_6H_3O_6N_2Cl = HO \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Eisessig angerührtes 4.6-Dinitro-resorcin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 495). Beim Behandeln von 3-Chlor-2-oxy-5-hydroxylamino-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Syst. No. 1938) mit Salpetersäure (D: 1,3) (K., TIESLER, *J. pr.* [2] **41**, 90). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 181—182° (K.).

5-Chlor-2.4- oder 4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_6N_2Cl = C_6HCl(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 10 g 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol, gelöst in 30 ccm Benzol + 60 ccm absol. Alkohol, mit der Lösung von 2,6 g Natrium in 65 ccm absol. Alkohol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **16**, 668). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 160°. Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung ein Gemisch von Dinitrophloroglucin-diäthyläther und -triäthyläther (Syst. No. 580).

5-Brom-2.4-dinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Benzol, mit alkoh. Natriumäthylatlösung bei 70°, neben anderen Produkten (JACKSON, KOCH, *Am.* **21**, 520). — Nadeln oder Prismen. F: 92°. Wird am Licht bräunlich. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, heißem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung Dinitrophloroglucintriäthyläther.

6-Brom-2.4-dinitro-resorcin $C_6H_3O_6N_2Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 2.4.5- oder 2.5.6-Tribrom-3-nitro-phenetol aus 2.4.5-Tribrom-1.3-dinitro-benzol mit alkoh. Natriumäthylatlösung (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 246; **20**, 189). Beim Erwärmen von 6-Brom-2.4-dinitro-1.3-diamino-benzol (Syst. No. 1765) mit Kalilauge (KÖRNER, *G.* **4**, 416; *J.* **1875**, 354; vgl. dazu J., G., *Am.* **18**, 239). — Chromgelbe Tafeln (K.); hellbraune Tafeln (aus Chloroform) (J., G.). F: 67° (J., G.). Unlöslich in kaltem Ligroin, löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (J., G.). — Monokaliumsalz. Citronengelbe Nadeln (K.). — Dikaliumsalz. Hellpomeranzengelbe Nadeln (K.). — $BaC_6HO_6N_2Br$. Orangegelbes Pulver. Löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol (J., G.).

2-Brom-4.6-dinitro-resorcin $C_6H_3O_6N_2Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-resorcin beim Kochen der eisessigsauren Lösung mit Brom (TYPKE, *B.* **16**, 555) oder bei Behandlung der Lösung in wenig Alkalilauge mit Bromwasser (BLANKSMA, MEERUM TERWOGT, *R.* **21**, 290). Durch Zusatz von 100 ccm Salpetersäure (D: 1,38) zur Lösung von 10 g 2.6-Dibrom-4-nitroso-resorcin (Syst. No. 771) in 400 ccm Wasser und Erwärmen auf 60° (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 591). Beim Behandeln von 2.4.6-Tribrom-resorcin mit rauchender Salpetersäure (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **16**, 130) oder in konz. warmer Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) (DAHMER, *A.* **333**, 362; R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2824). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol) (F.); gelbe Nadeln (aus Alkohol) (DA.) oder starker Essigsäure (TY.). F: 193° (teilweise Sublimation) (F.), 192,5° (TY.), 191—192° (DA.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Benzin, etwas leichter in kochendem Alkohol und Chloroform, leicht in Aceton,

Eisessig, Benzol und Äther (F.; DA.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein in durchsichtigen Prismen krystallisierendes Acetylderivat, das bei 135° schmilzt (F.). — $(NH_4)_2C_6HO_6N_2Br + H_2O$. Gelbe Nadeln mit schwach violettem Reflex (F.). — $Na_2C_6HO_6N_2Br + 2H_2O$. Dunkelrote Tafeln (aus schwachem Alkohol) (F.). — $K_2C_6HO_6N_2Br + 1^1/_2H_2O$. Rötliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). — $BaC_6HO_6N_2Br + 3H_2O$. Rote Prismen mit schwarzem Reflex (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser (F.).

Monoäthyläther $C_8H_7O_6N_2Br = HO\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf 4.5.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol (JACKSON, EARLE, *Am.* **26**, 53). — Weiße federige Krystalle. F: 78°. — $Ba(C_8H_6O_6N_2Br)_2$. Gelbe Nädelchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Ist bei 100° beständig, explodiert bei höherer Temperatur.

5-Brom-4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. JACKSON, KOCH, *Am.* **21**, 511. — *B.* Neben anderen Produkten bei 2—3-tägigem Stehen von 20 g 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in 40 ccm Benzol + 90 ccm absol. Alkohol, mit der Lösung von 3,4 g Natrium in absol. Alkohol (J., WARREN, *Am.* **13**, 167; vgl. J., K.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. (J., W.). — Geht durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung in 4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther über (J., W.).

6-Brom-2.4-dinitro-resorcin-diäthyläther oder 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf 2.4.6-Trichlor-5-brom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Benzol (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **22**, 59). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

5-Brom-2.4- oder 4.6-dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Benzol, mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (JACKSON, WARREN, *Am.* **13**, 175, 178). — Prismen (aus Eisessig). F: 237—238°. — Bei weiterer Einw. von siedender methylalkoholischer Natriummethylatlösung wird Dinitrophloroglucintrimethyläther gebildet (J., W.; vgl. BLANKSMA, *R.* **23**, 116). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Dinitro-anilino-resorcin-dimethyläther (Syst. No. 1869) (J., W.).

5-Brom-2.4- oder 4.6-dinitro-resorcin-diphenyläther $C_{18}H_{11}O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Alkohol + Benzol, mit alkoh. Natriumphenolatlösung (J., W., *Am.* **13**, 181). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 165°.

2.4.6-Trinitro-resorcin, Styphninsäure $C_6H_3O_8N_3 = HO\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3119.

Bildung. Durch Einw. von Salpetersäure auf manche Harze, Farbholzextrakte usw. und von diesen sich ableitende Verbindungen, so aus Galbanumharz, Ammoniakgummiharz, Asa foetida, Sagapenharz, Sandelholzextrakt, Gelbholzextrakt (BÖTTGER, WILL, *A.* **56**, 273), Sappanholzextrakt (STENHOUSE, *A.* **141**, 224; vgl. SCHREDER, *A.* **158**, 245), Fernambukholzextrakt (Ausbeute über $18^1/_2$%) (CHEVREUL, *A. ch.* [1] **66**, 251; BÖ., WI.), Brasilin (REIM, *B.* **4**, 334), Baptisin, Baptigenin (GORTER, *Ar.* **235**, 317, 321), Euxanthinsäure, Euxanthon (ERDMANN, *J. pr.* [1] **37**, 399, 409; *A.* **60**, 245), Peucedanin (BOTHE, *A.* **72**, 311; JASSOY, HAENSEL, *Ar.* **236**, 679), Oreoselin (JA., HAE.), Ostruthin (v. GORUP-BESANEZ, *A.* **163**, 336).

Styphninsäure bildet sich bei der Einw. von konz. bezw. rauchender Salpetersäure auf viele Nitroderivate des Phenols unter intermediärer Entstehung von 2.3.4.6-Tetranitrophenol, in welchem durch die Anwesenheit von Wasser ein NO_2 gegen OH ausgetauscht wird (BLANKSMA, *R.* **21**, 258; **27**, 35 Anm.); so wird Styphninsäure erhalten bei der Einw. von Salpetersäure auf m-Nitro-phenol (BANTLIN, *B.* **11**, 2101), 2.3-Dinitro-phenol, 2.5-Dinitrophenol, 3.4-Dinitro-phenol (BANT.; HENRIQUES, *A.* **215**, 324), 2.3.6-Trinitro-phenol und 2.4.5-Trinitro-phenol (HEN., *A.* **215**, 340). Styphninsäure entsteht aus 3-Chlor-2.4.6-trinitrophenol durch Kochen mit Sodalösung (BL., *R.* **21**, 257). Aus 2.3.4.6-Tetranitro-phenol durch Kochen mit Wasser (BL., *R.* **21**, 257). Beim Behandeln von Resorcin mit Salpetersäure und Schwefelsäure (STENHOUSE, *Chem. N.* **23**, 194; *J.* **1871**, 477). Aus Resorcindiacetat durch Nitrierung und Verseifung des entstandenen Styphninsäurediacetats mit Natronlauge (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2036). Aus 2.4.6-Trijod-resorcin beim Kochen mit Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* **9**, 1753). Aus 4-Nitroso-resorcin (Syst. No. 771) mit Salpetersäure (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 588). Aus 2.4-Dinitroso-resorcin (Syst. No. 716) mit Salpetersäure (s. Darst.) (FITZ, *B.* **6**, 633). Aus 2.4-Dinitro-resorcin mit Salpetersäure (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* **2**, 324). Aus 4.6-Dinitro-resorcin mit Salpeterschwefelsäure (v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3122). Aus Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 1563) (vgl. KAUFF-

MANN, DE PAY, *B.* **37**, 725) durch Einw. von Salpetersäure (s. Darst.) (MERZ, ZE., *B.* **12**, 681, 2037). Neben 5-Nitro-2.4-dioxy-benzoesäure aus 2.4-Dioxy-benzoesäure und Salpetersäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 25; **26**, 185). Durch Einwirkung von Salpetersäure auf in konz. Schwefelsäure gelöstes Di-tert.-butyl-resorcin (F: 116—118°) (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2425). Aus 2-Oxy-5-hydroxylamino-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Syst. No. 1938) mit Salpetersäure (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **41**, 91). — Beim Kochen von o-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1224). Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-1.3-diamino-benzol mit verd. Alkalilauge (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 260; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 473). Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-1.3-bis-methylamino-benzol mit verd. Kalilauge (VAN ROMBURGH, *R.* 7, 6).

Darstellung. Man erwärmt 2.4-Dinitroso-resorcin mit sehr verd. Salpetersäure (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* **2**, 326 Anm.). — Man löst 1 Tl. Resorcin in 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure bei 40°, erwärmt die Lösung bis zur Abscheidung der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) auf dem Wasserbade, kühlt ab und gibt, die Temperatur von 10—12° nicht überschreitend, allmählich Salpetersäure hinzu, anfangs konz. Säure mit 10% Wasserzusatz, dann unverdünnte und zuletzt rauchende Salpetersäure, im ganzen das 2—2½-fache der berechneten Menge. Am nächsten Tage wird die Masse in 1½—2 Vol. Wasser gegossen. Ausbeute: 90,5—95% der Theorie (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 681, 2037).

Physikalische Eigenschaften. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Hexagonal (DITSCHEINER, *A.* **158**, 246; JERUSALEM, POPE, *C.* **1908** II, 2010; JER., *Soc.* **95**, 1278). Schmeckt adstringierend, nicht bitter (BÖTTGER, WILL, *A.* **58**, 277). F: 175,5° (STENHOUSE, *Chem. N.* **23**, 194; *J.* **1871**, 477), 175° (v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3122), 174,5° (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2038). D: 1,829 (JER.). Löst sich in 156 Tln. Wasser von 14° (STEN.), in 88 Tln. Wasser von 62° (BÖTT., WILL). Leicht löslich in Alkohol und Äther (BÖTT., WILL). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 604. Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 303. Änderung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Neutralisation: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 737. Styphninsäure rötet in wäßr. oder alkoh. Lösung Lackmus; treibt aus Carbonaten CO_2 aus (BÖTT., WILL). Ist zweibasisch (BÖTT., WILL). Absorbiert 4 NH_3 und bei —15° auch 5 NH_3, gelbe Salze bildend (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805).

Chemisches Verhalten. Styphninsäure verpufft bei raschem Erhitzen (BÖTTGER, WILL, *A.* **58**, 277). Wird beim Erhitzen mit Königswasser unter Bildung von Oxalsäure (BÖTT., WILL), mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von viel P_2O_5 wenig oberhalb 40° unter Bildung von Kohlendioxyd (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2046) zerstört. Liefert bei Behandlung mit alkoh. Schwefelammonium 4.6-Dinitro-2-amino-resorcin (Syst. No. 1869) (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* **2**, 326; vgl. v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3123), desgl. mit Natriumferropyrophosphat (PASCAL, *A. ch.* [8] **16**, 396). Wird von Zinn und Salzsäure zu 2.4.6-Triamino-resorcin reduziert (SCHREDER, *A.* **158**, 247). Gibt mit einer kalten Lösung von Calciumhypochlorit Chlorpikrin (STENHOUSE, *A.* **141**, 226). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig viel Brompikrin; beim Einleiten von bromhaltiger Luft in die wäßr. Lösung von saurem styphninsaurem Natrium entsteht außer Brompikrin β.β-Dibrom-α-nitro-äthylen (?) (MERZ, ZETT.). — Behandelt man styphninsaures Kalium mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung, so erhält man Resorcinindophan $C_8H_4O_6N_4$ (S. 832) (SCHREDER, *A.* **163**, 298). Styphninsäure gibt mit Diäthylanilin und p-Toluolsulfonsäurechlorid bei 80° das Diäthylanilinsalz ihres Mono-p-toluolsulfonsäureesters $HO\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot SO_2\cdot C_7H_7 + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2$ (s. bei Diäthylanilin, Syst. No. 1601) (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3939). — Styphninsäure färbt die Haut dauernd gelb (BÖTTGER, WILL, *A.* **58**, 277). Bildet auf Wolle einen grünlichgelben Chromlack und einen dunkelgelben, seifenechten Eisenlack (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352).

Additionelle Verbindungen der Styphninsäure. Verbindung mit Naphthalin und Aceton $C_6H_3O_8N_3 + C_{10}H_8 + C_3H_6O$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Beginnt bei 159° zu erweichen und schmilzt bei 163,5° (GORTER, *Ar.* **235**, 320; vgl. NOELTING, v. SALIS, *B.* **15**, 1862 Anm. 5). — Verbindung mit α-Brom-naphthalin $C_6H_3O_8N_3 + C_{10}H_7Br$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°; löslich in Äther, Aceton, Essigester; wird beim Lösen in viel Alkohol, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in die Komponenten gespalten (GIBSON, *Soc.* **93**, 2099). — Verbindung mit Acenaphthen $C_6H_3O_8N_3 + C_{12}H_{10}$. Orange Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Essigester; wird durch viel Alkohol, durch Äther zum Teil, leicht durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Benzol in die Komponenten zerlegt (GI., *Soc.* **93**, 2098). — Verbindung mit Phenanthren $C_6H_3O_8N_3 + C_{14}H_{10}$. Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester; wird durch Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in die Komponenten zerlegt (GI., *Soc.* **93**, 2099).

Salze der Styphninsäure (Styphnate). Fast alle Salze verpuffen beim Erhitzen noch stärker als Pikrate (BÖTTGER, WILL, *A.* **58**, 280; ERDMANN, *J. pr.* [1] **37**, 410). — $NH_4C_6H_2O_8N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (BÖ., W.). Monoklin prismatisch (HANDL; vgl. *Groth,*

Ch. Kr. **4**, 127). — $(NH_4)_2C_6HO_8N_3$. Orangefarbene Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Monoammoniumsalz (Bö., W.). — $Na_2C_6HO_8N_3 + 2^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei (Bö., W.). — $KC_6H_2O_8N_3 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln, die beim Trocknen zu sandigem Pulver zerfallen. Wird bei 100° wasserfrei (Bö., W.). — $K_2C_6HO_8N_3 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (Bö., W.). Monoklin prismatisch (Friedländer; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 127). Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehaltigem Wasser (Bö., W.). Verliert bei 100° nicht das Krystallwasser (Graebe, *A.* **254**, 294). Ist bei 120° wasserfrei (Lippmann, Fleissner, *M.* **6**, 817). — $CuC_6HO_8N_3 + 5H_2O$. Hellgrüne Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ (Bö., W.). — Cupriammoniumsalz. Braune Krystalle. Triklin pinakoidal (Schabus; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 129). Ziemlich leicht löslich (Bö., W.). — Cuprikaliumsalz. Braune Nadeln (Bö., W.). — $Ag_2C_6HO_8N_3$. Bräunlichrote Krystalle (aus sehr konz. Lösung bei raschem Abkühlen) (v. Hemmelmayr, *M.* **26**, 197). — $Ag_2C_6HO_8N_3 + H_2O$. Palmzweigähnliche Krystalle (aus verd. Lösungen) oder goldgelbe Krystallbüschel (aus konz. Lösungen) (Bö., W.; v. Hem.). — $CaC_6HO_8N_3 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$ (Bö., W.). — $SrC_6HO_8N_3 + 2^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$ (Bö., W.). — $BaC_6HO_8N_3 + H_2O$. Orangefarbene Schuppen. Fast unlöslich in kochendem Wasser (Salkowski, *B.* **8**, 637). — $BaC_6HO_8N_3 + 2^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Verliert beim Trocknen bei 100° $1H_2O$; schwer löslich (Bö., W.). — $BaC_6HO_8N_3 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle (Stenhouse, *Chem. N.* **23**, 195; *J.* **1871**, 477; Griess, *B.* **7**, 1224). Monoklin prismatisch (Miers; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 129). Wird erst gegen 200° völlig wasserfrei (Griess). Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (Griess). — $PbC_6HO_8N_3 + PbO + 1^1/_2 H_2O$. Hellgelber flockiger Niederschlag (Bö., W.). — $Mn(C_6H_2O_8N_3)_2 + 12H_2O$. Hellgelbe Tafeln. Verliert bei 100° $10H_2O$ (Bö., W.). — $CoC_6HO_8N_3 + 4^1/_2 H_2O$. Bräunliche Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$ (Bö., W.) — Cobaltkaliumsalz. Braune Krystallgruppen (Bö., W.). — Nickelkaliumsalz. Braune Krystallkrusten (Bö., W.). — $2H_2N \cdot CO \cdot NH_2 + C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Krystalle (Hlasiwetz, *J.* **1856**, 698). — $CH_3 \cdot NH_2 + C_6H_3O_8N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Jerusalem, *Soc.* **95**, 1285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 128). F: 191°; D: 1,692; sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, Alkohol (J.). — $(CH_3)_2NH + C_6H_3O_8N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (J.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 128). F: 208°; D: 1,575; schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Essigester (J.). — $(CH_3)_3N + C_6H_3O_8N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Aceton). Rhombisch; zersetzt sich oberhalb 200°; D: 1,506; fast unlöslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton (J.). — $C_2H_5 \cdot NH_2 + C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138°; D: 1,612 (J.). — $(C_2H_5)_3N + C_6H_3O_8N_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 170°; D: 1,452 (J.). — $(C_2H_5)_4N \cdot O \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Explodiert bei ca. 210° (J.).

Resorcinindophan $C_9H_4O_6N_4$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 Liter Wasser allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser einträgt. Der Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfließende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, fällt mit verd. Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Resorcinindophan durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (Schreder, *A.* **163**, 298). — Metallglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkohol und Äther. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure. Verpufft schwach beim Erhitzen. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk $^3/_4$ seines Stickstoffs als Ammoniak. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. — $Na_2C_9H_2O_6N_4 + H_2O$. — $K_2C_9H_2O_6N_4 + H_2O$. Dunkelgefärbte amorphe Masse mit grünem Metallglanz. Löslich in reinem Wasser mit grüner Farbe, unlöslich in Wasser, das eine Spur Alkali enthält. Explodiert beim Erhitzen. — $BaC_9H_2O_6N_4 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

2.4.6-Trinitro-resorcin-monomethyläther $C_7H_5O_8N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-phenol oder aus 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol mit methylalkoh. Natriummethylat (Blanksma, *R.* **21**, 258). — Ist nur als Strychninsalz (Syst. No. 4793) isoliert.

2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches von gleichen Vol. Resorcindimethyläther und konz. Salpetersäure in viel konz. Schwefelsäure unter Kühlung (Hönig, *B.* **11**, 1042; Sudborough, Picton, *Soc.* **69**, 592). Durch Aufkochen von 2-Nitro-resorcin-dimethyläther mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (Kauffmann, Franck, *B.* **40**, 4003). Durch Einw. von methylalkoh. Natriummethylat auf 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol (Blanksma, *R.* **21**, 324), 3-Chlor-2.4.6-trinitrophenetol (B., *C.* **1909** I, 1809) oder auf 2.4.6-Trinitro-resorcin-diäthyläther (B., *C.* **1909 I**, 1809). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol) (H.); schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol) (K., F.). F: 125° (B., *R.* **21**, 324), 124—125° (K., F.), 123—124° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Wird durch siedende 10%ige Natronlauge leicht verseift (K., F.).

2.4.6-Trinitro-resorcin-monoäthyläther $C_8H_7O_8N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-phenol mit alkoh. Natriumäthylat (B., *R.* **21**, 258), ebenso aus 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol (B.). — Nur als Strychninsalz (Syst. No. 4793) isoliert.

2.4.6-Trinitro-resorcin-methyläthyläther $C_9H_9O_8N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther durch Salpetersäure (D: 1,52) + konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 55). Durch vorsichtigen Zusatz von genau 1 Mol.-Gew. Natriummethylat zu 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenetol in methylalkoholischer Lösung unter Schütteln (B., *C.* **1909** I, 1809). — F: 92°. — Gibt mit alkoh. Ammoniak 2.4.6-Trinitro-1.3-diamino-benzol (B., *R.* **27**, 56).

2.4.6-Trinitro-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus styphninsaurem Silber und Äthyljodid (STENHOUSE, *A.* **141**, 226). Durch Nitrieren von Resorcindiäthyläther mit Salpeterschwefelsäure (WENZEL, WEIDEL, *C.* **1903** II, 829). Bei der Nitrierung des 2.4-Dinitro-resorcin-diäthyläthers mit Salpetersäure (D: 1,52) oder mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 55). Durch Einw. alkoh. Natriumäthylatlösung auf 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol (B., *C.* **1909** I, 1809), 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenetol (B., *R.* **21**, 325), oder auf 2.4-Dibrom-1.3.5-trinitro-benzol (JACKSON, EARLE, *Am.* **26**, 52). — Fast farblose Blätter (aus Alkohol) (ST.). Färbt sich am Licht rasch orangebraun (ST.). F: 121° (B.), 120,5° (ST.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff; löslich in Alkohol und Äther, noch leichter in Benzol (ST.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 2.4.6-Triamino-resorcin-diäthyläther reduziert (WEN., WEI.). Liefert beim Erwärmen mit Alkalien Styphninsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 260). Gibt mit alkoh. Ammoniak 2.4.6-Trinitro-1.3-diamino-benzol (Syst. No. 1765) (N., C.). Hydrazinhydrat erzeugt 2.4.6-Trinitro-3-hydrazino-phenetol (Syst. No. 2078) (PURGOTTI, *G.* **25** II, 500). Beim Erwärmen mit methylalkoh. Natriummethylat entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther (B., *C.* **1909** I, 1809).

2.4.6-Trinitro-resorcin-O.O-diessigsäure $C_{10}H_7O_{12}N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Resorcin-O.O-diessigsäure mit rauchender Salpetersäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 174°. — Gibt mit Kalilauge bei 140° Styphninsäure.

4.5.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-dimethyläther und aus 4.5-Dinitro-resorcin-dimethyläther durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 39, 251, 255). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 193°. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung 2.4-Dinitro-phloroglucin-1.5-dimethyläther. Liefert mit alkoh. Ammoniak 4.6-Dinitro-5-amino-resorcin-dimethyläther. Reagiert mit methylalkoh. Natriummethylat unter Bildung von Dinitrophloroglucintrimethyläther.

Tetranitroresorcin $C_6H_2O_{10}N_4 = HO \cdot C_6(NO_2)_4 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin durch Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 35). — Farblose Krystalle (aus $CHCl_3$ oder CCl_4). Schmeckt bitter. F: 152°. Wird durch Wasser oder Alkohol gelb gefärbt. Explosiv. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Trinitrophloroglucin.

Tetranitroresorcin-monomethyläther $C_7H_4O_{10}N_4 = HO \cdot C_6(NO_2)_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-monomethyläther durch Salpetersäure (D: 1,52) + konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 35). — Farblose Krystalle (aus $CHCl_3$ oder CCl_4). Schmeckt bitter. F: 115°. Wird durch Wasser oder Alkohol gelb gefärbt. Explosiv. — Mit Ammoniak in alkoh. Lösung entsteht 2.4.6-Trinitro-3.5-diamino-phenol.

Tetranitroresorcin-monoäthyläther $C_8H_6O_{10}N_4 = HO \cdot C_6(NO_2)_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-resorcin-äthyläther durch Salpetersäure (D: 1,52) + konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **27**, 36). — Farblose Krystalle (aus $CHCl_3$ oder CCl_4). Schmeckt bitter. F: 110°. Färbt sich mit Wasser oder Alkohol gelb. Explosiv.

Schwefelanaloga des Resorcins und ihre Derivate.

3-Methoxy-thiophenol, Monothioresorcin-O-methyläther $C_7H_8OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Man trägt eine aus m-Anisidin, verd. Salzsäure und $NaNO_2$ hergestellte Diazoniumsalzlösung in eine wäßr. Lösung von xanthogensaurem Kalium bei 85—90° ein und verseift den entstandenen Xanthogensäureester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (MAUTHNER, *B.* **39**, 3596; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 202632; *C.* **1908** II, 1659). Aus dem Chlorid der m-Anisolsulfonsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (H. F.). — Flüssig. Kp: 224—225° (korr.) (M.); Kp_{9-10}: 96—100° (H. F.). — Durch Einw. von Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man 4-Methoxy-2-sulfhydryl-acetophenon (Syst. No. 775) (H. F.).

3-Äthoxy-thiophenol, Monothioresorcin-O-äthyläther $C_8H_{10}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus dem Chlorid der m-Phenetolsulfonsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure

(DELISLE, LAGAI, *B.* **23**, 3394; Höchster Farbw., D. R. P. 202632; *C.* **1908** II, 1659). Aus m-Phenetidin durch Austausch der Aminogruppe gegen die Sulfhydrylgruppe (H. F.). — Flüssig. Kp: 238—239° (D., L.); Kp_{9-10}: 104—105° (H. F.). — Durch Einw. von Acetylchlorid in CS_2-Lösung in Gegenwart von $AlCl_3$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man 4-Äthoxy-2-sulfhydryl-acetophenon (H. F.). — Färbt sich beim Erwärmen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure erst gelb, dann rot, dann grün, zuletzt tiefblau (D., L.).

Bis-[3-methoxy-phenyl]-sulfid, 3.3'-Dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2S$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Methoxy-thiophenols und m-Jod-anisol beim Erwärmen mit Kupferpulver (MAUTHNER, *B.* **39**, 3597). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 214° bis 215°.

Bis-[3-phenylsulfon-phenyl]-äther, 3.3'-Bis-phenylsulfon-diphenyläther $C_{24}H_{18}O_5S_2 = O(C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzolsulfinsäure beim Erhitzen von 1.3-Bis-phenylsulfon-benzol mit alkoh. Kali auf 160—170° (OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 186). — Nadeln. F: 69—70°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird in saurer Lösung nicht reduziert; beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam entstehen Benzol und Benzolsulfinsäure. Konz. wäßr. Ammoniak wirkt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr nicht ein.

α-[3-Äthoxy-phenylthio]-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Äthoxy-thiophenols mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in Äther (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2983). — Öl. Zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung von 3.3'-Diäthoxy-diphenyldisulfid.

Bis-[3-äthoxy-phenyl]-disulfid, 3.3'-Diäthoxy-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2$ = $[C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. *B.* Beim Versetzen der Natriumverbindung des 3-Äthoxy-thiophenols mit der berechneten Menge Jod in alkoh. Lösung (DELISLE, SCHWALM, *B.* **25**, 2983). — Krystalle. F: 42—43°.

Bis-[4.6-dinitro-3-methoxy-phenyl]-sulfid, 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_{10}N_4S = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2S$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol und alkoh. Natriumsulfid (BLANKSMA, *R.* **23**, 122). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol.

Bis-[4.6-dinitro-3-methoxy-phenyl]-disulfid, 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid $C_{14}H_{10}O_{10}N_4S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol und alkoh. Natriumdisulfid (BLANKSMA, *R.* **23**, 123). — F: 236° (Schwärzung).

1.3-Disulfhydryl-benzol, m-Phenylendimercaptan, Dithioresorcin, „Thioresorcin" $C_6H_6S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Aus dem Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] **2**, 418; KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 140). — *Darst.* Aus dem Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (BOURGEOIS, *R.* **18**, 444). — Krystalle. Riecht durchdringend (P.). F: 27° (P.). Kp: 243° (P.); Kp_{100}: 176,5°; Kp_{20}: 132°; $Kp_{10,8}$: 116,4° (B.). — $PbC_6H_4S_2$. Orangefarbener Niederschlag (P.).

1.3-Bis-methylthio-benzol, m-Phenylen-bis-methylsulfid, Dithioresorcindimethyläther $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bleisalz des Dithioresorcins mit Methyljodid in Äther bei 100° (OBERMEYER, *B.* **20**, 2927). — Flüssig. Kp: 278°.

1.3-Bis-methylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-methylsulfon $C_8H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium in alkoh. Lösung mit CH_3I (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 320). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 195—196°.

1.3-Bis-äthylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-äthylsulfon $C_{10}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium und Äthylbromid in Alkohol bei 100° (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 449). — Tafeln. F: 142°. — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

1.3-Bis-propylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-propylsulfon $C_{12}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des m-benzoldisulfinsauren Kaliums mit Propyljodid in alkoh. Lösung (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° bis 110°.

1.3-Bis-[β.γ-dichlor-propyl-sulfon]-benzol, m-Phenylen-bis-[β.γ-dichlor-propylsulfon] $C_{12}H_{14}O_4Cl_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 1.3-Bis-allylsulfon-benzol und Chlor in Chloroform (T., M., *J. pr.* [2] **68**, 322). — Gelbbraune zähflüssige Masse.

1.3-Bis-[β-brom-propyl-sulfon]-benzol, m-Phenylen-bis-[β-brom-propyl-sulfon] $C_{12}H_{16}O_4Br_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Bis-allylsulfon-benzol und HBr in Eisessig bei 130° (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 323). — Krystallblättchen (aus Alkohol). F: 74°.

1.3-Bis-[β.γ-dibrom-propyl-sulfon]-benzol, m-Phenylen-bis-[β.γ-dibrom-propyl-sulfon] $C_{12}H_{14}O_4Br_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Aus 1.3-Bis-allylsulfon-benzol und Brom in Eisessig (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 323). — Gelbliches zähes Öl.

1.3-Bis-butylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-butylsulfon $C_{14}H_{22}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des m-benzoldisulfinsauren Kaliums mit Butylbromid oder -jodid in alkoh. Lösung (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 321). — Gelbe ölige Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

1.3-Bis-allylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-allylsulfon $C_{12}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit Allyljodid in alkoh. Lösung bei 100° (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 322). — Krystallblättchen (aus Alkohol). F: 105° (vorheriges Sintern).

1.3-Bis-phenylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-phenylsulfon $C_{18}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 45 g Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3) mit 22 g Benzol und 35 g P_2O_5 auf 160—190° (OTTO, *B.* **19**, 2421). Aus m-Benzoldisulfonsäure, Benzol und P_2O_5 bei 160—180° (O.). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 190—191°; destilliert unzersetzt; wenig löslich in heißem Alkohol oder Benzol, leichter in siedendem Eisessig (O.). — Wird von wäßr. Kali anscheinend nicht verändert; alkoh. Kali erzeugt bei 160—170° Benzolsulfinsäure und 3.3'-Bis-phenylsulfon-diphenyläther (S. 834) (O., RÖSSING, *B.* **20**, 186).

1.3-Bis-benzylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-benzylsulfon $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit Benzylchlorid in Alkohol (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1399). — Blättchen (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton; schwer in Äther.

1.3-Bis-jodmethylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-jodmethylsulfon $C_8H_8O_4I_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2I)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Kalium- oder Zinksalzes der m-Benzoldisulfinsäure mit Methylenjodid in Alkohol (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1398). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 263—265°. Sehr wenig löslich.

1.3-Bis-acetonylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-acetonylsulfon $C_{12}H_{14}O_6S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chloraceton mit m-benzoldisulfinsaurem Kalium in alkoh. Lösung (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 325). — Gelblichweiße Krystallnadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

Dioxim $C_{12}H_{16}O_6N_2S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von m-Phenylen-bis-acetonylsulfon in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 in konz. wäßr. Lösung (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 325). — Gelbe prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—199°.

1.3-Dirhodan-benzol, m-Phenylendirhodanid $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(S\cdot CN)_2$. *B.* Aus dem Bleisalz des Dithioresorcins und Jodcyan in alkoh. Lösung bei 100° (GABRIEL, *B.* **10**, 184). — Nadeln. F: 54°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure.

m-Phenylen-bis-thioglykolsäure, Dithioresorcin-S.S-diessigsäure $C_{10}H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Dithioresorcin mit 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure in alkal. Lösung (GABRIEL, *B.* **12**, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei 127° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ca. 150° völlig klar wird.

m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure $C_{10}H_{10}O_8S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit Chloressigsäureäthylester; man verseift ihn mit Natronlauge (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 327). — Krystallnadeln. — Liefert beim Erhitzen 1.3-Bis-methylsulfon-benzol. — $Na_2C_{10}H_8O_8S_2 + 3H_2O$.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_8S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäuremethylester und m-benzoldisulfinsaurem Kalium in alkoh. Lösung (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 326). — Krystalle (aus Essigester). F: 96—97°.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_8S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure. — Krystallblättchen (aus Alkohol). F: 86—87° (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 327).

Diamid $C_{10}H_{12}O_6N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium in alkoh. Lösung mit Chloracetamid (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 327). Beim Schütteln von m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure-diäthylester mit 10%igem wäßr. Ammoniak (T., M.). — Krystallnadeln (aus verd. Alkohol). F: 229—230°.

Dinitril $C_{10}H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium und Chloracetonitril (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 229). — Krystalle (aus Eisessig durch Wasser). F: 164°.

Bis-amidoxim $C_{10}H_{14}O_6N_4S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Aus dem Dinitril (s. o.) mit Hydroxylamin in üblicher Weise (T., VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 243). — Krystallpulver. Schwer löslich. Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur.

m-Phenylen-bis-sulfonthioessigsäure-diamid $C_{10}H_{12}O_4N_2S_4 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dinitril der m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure mit alkoh. Ammoniak und H_2S (T., HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 234). — Graues Pulver. F: 189°.

m-Phenylen-bis-[sulfon-α-propionsäure] $C_{12}H_{14}O_8S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit α-Brom-propionsäure-äthylester in alkoh. Lösung; man verseift ihn mit alkoh. Kali in der Kälte (T., MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 328). — Farbloses Öl. — $BaC_{12}H_{12}O_8S_2$. Krystalle.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_8S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. bei m-Phenylen-bis-[sulfon-α-propionsäure]. — Gelbliches Öl (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 328).

m-Phenylen-bis-[sulfon-α-buttersäure] $C_{14}H_{18}O_8S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit α-Brom-buttersäure-äthylester in alkoh. Lösung; man verseift ihn mit alkoh. Kali (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 329). — Öl. — $BaC_{14}H_{16}O_8S_2$. Nadeln.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_8S_2 = C_6H_4[SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. bei m-Phenylen-bis-[sulfon-α-buttersäure]. — Krystallnadeln (aus Alkohol). F: 96° (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 328).

x-Nitro-1.3-dirhodan-benzol $C_8H_3O_2N_3S_2 = C_6H_3(NO_2)(S\cdot CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.3-Dirhodan-benzol mit Salpeterschwefelsäure (GABRIEL, *B.* **10**, 184). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, besser in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol.

4.6-Dinitro-1.3-dirhodan-benzol $C_8H_2O_4N_4S_2 = C_6H_2(NO_2)_2(S\cdot CN)_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Rhodansalzen (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 122569; *C.* **1901** II, 381). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Benzol, Alkohol, leicht in heißem Eisessig, heißem Aceton. — Mit p-Amino-phenol entsteht 4.6-Dinitro-4′-oxy-3-rhodan-diphenylamin (Syst. No. 1846).

3. ***1.4-Dioxy-benzol, Hydrochinon*** (Pyrogentisinsäure) $C_6H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Vorkommen.

Im Zuckerhusch (Protea mellifera) (HESSE, *A.* **260**, 319). In den frischen Blattknospen des Birnbaums (RIVIÈRE, BAILHACHE, *C. r.* **139**, 81; *Bl.* [3] **31**, 1104). In den Blättern von Vaccinium vitis idaea L. (Preißelbeere) (KANGER, *A. Pth.* **50**, 46).

Bildung.

Bei der Destillation bernsteinsaurer Salze (v. RICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 207). Bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzol in Gegenwart von Ferrosulfat bei 45°, neben Phenol, Brenzcatechin und einem amorphen Produkt (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2018). Bei der Elektrolyse einer mit verd. Schwefelsäure versetzten alkoh. Lösung von Benzol (GATTERMANN, FRIEDRICHS, *B.* **27**, 1942). Bildung aus Benzol im Organismus s. S. 837. Durch Zersetzung von Nitrosobenzol, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **35**, 1612). Durch Einw. von Kaliumpersulfat auf Phenol in alkal. Lösung und Spaltung der primär entstehenden hydrochinonschwefelsauren Salze mit Säuren (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 126). Bildung aus Phenol im Organismus s. S. 837. Bei der trocknen Destillation von Quercit, neben anderen Produkten (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 30). Bei der Reduktion von Chinon in Wasser mit schwefliger Säure (WÖHLER, *A.* **51**, 151). Durch Reduktion von Chinon mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B.* **36**, 3563). Durch elektrochemische Reduktion von Chinon in Gegenwart von Titanverbindungen (Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C.* **1906** I, 1198). Durch Reduktion von Chinon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 457; *A. ch.* [8] **16**, 88). Neben 2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4) beim Kochen von Chinon mit Alkohol in Gegenwart von geschmolzenem $ZnCl_2$ (KNOEVENAGEL, BUCKEL, *B.* **34**, 3994). Beim Schmelzen von p-Jod-phenol mit Kaliumhydroxyd (KÖRNER, *C. r.* **63**, 566; *Z.* **1866**, 662, 731). Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von p-Nitroso-phenol

in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin (HEPP, *B.* **10**, 1654). Beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit 10%iger Salzsäure auf 180° (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). Bei der Oxydation von p-Amino-phenol mittels Sulfomonopersäure in wäßr. Lösung, neben Chinon (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **38**, 480). Beim Kochen von p-Oxy-benzoldiazoniumsulfat mit verd. Schwefelsäure (WESELSKY, SCHULER, *B.* **9**, 1160). Man läßt eine p-Oxybenzoldiazoniumsalz-Lösung in eine siedende Kupfersulfatlösung einfließen (Soc. Chim. des Usines du Rhône, D. R. P. 167211; *C.* **1908** I, 721). Beim Erhitzen von p-Methoxybenzoldiazoninmsulfat mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* **7**, 1010). Bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Lösung eines Alkalisalzes des p-Oxy-benzaldehyds oder des p-Oxy-acetophenons (DAKIN, *Am.* **42**, 490, 495). Bei der Destillation von Hydrochinoncarbonsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 67; **180**, 343; v. RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* **8**, 788; GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 374; MILLER, *A.* **220**, 124). Bei der trocknen Destillation der Chinasäure (WÖHLER, *A.* **51**, 146). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Hydrochinondicarbonsäure (HERRMANN, *A.* **211**, 336).

Beim Kochen von Arbutin (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (A. STRECKER, *A.* **107**, 229). Bei der Einw. von Emulsin auf Arbutin (KAWALIER, *A.* **84**, 358; A. ST.). Bei der Einw. eines in Vaccinium myrtillus (Heidelbeere) und in Calluna vulgaris (Heidekraut) vorkommenden Enzyms (Arbutase) auf Arbutin (SIGMUND, *M.* **30**, 84).

Hydrochinonschwefelsäure tritt im Harn von Hunden auf nach Vergiftung mit Phenol oder nach Eingabe von phenolschwefelsaurem Kalium (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **3**, 156, 159).

Hydrochinon findet sich auch neben Brenzcatechin (in Form gepaarter Säuren) im Harn von Hunden nach dem Verfüttern von Benzol (BAU., *H.* **8**, 190; vgl. SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **14**, 302, 309).

Darstellung.

Man löst 25 g Anilin in 200 g konz. Schwefelsäure und 600 ccm Wasser, kühlt auf 5° ab und gibt, indem man die Temperatur der Lösung nicht über 10° steigen läßt, tropfenweise eine Lösung von 25 g Natriumdichromat in 100 g Wasser hinzu. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht an einem kühlen Ort stehen, fügt dann nochmals eine Lösung von 50 g Natriumdichromat in 200 g Wasser unter Kühlung hinzu und sättigt die Lösung nach mehrstündigem Stehen mit schwefliger Säure. Man schüttelt dann mehrmals mit Äther aus, verdampft den Äther und krystallisiert das Hydrochinon aus Wasser um. Statt des Natriumdichromats kann man auch Kaliumdichromat als Oxydationsmittel verwenden. In diesem Falle löst man 25 g Anilin in 200 g konz. Schwefelsäure und 800 ccm Wasser, trägt unter Kühlung 25 g sehr fein gepulvertes Kaliumdichromat und am nächsten Tage nochmals 50 g dieses Salzes ein und verfährt sonst wie oben (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Auflage [Leipzig 1914], S. 249, 253; vgl. NIETZKI, *B.* **10**, 1934, 2005; **11**, 1103; **19**, 1467; *A.* **215**, 127; EKSTRAND, *B.* **11**, 713).

Physikalische Eigenschaften
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *Z. Kr.* **1**, 44; *J.* **1877**, 566; NEGRI, *G.* **26** I, 76; vgl. GROTH, *B.* **3**, 450). Die stabile Form scheidet sich aus Wasser in Nadeln aus, die dem trigonalen System angehören (GROTH bei LEH., *Z. Kr.* **1**, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 86). Sie geht beim Sublimieren in die labile Form über; diese krystallisiert monoklin-prismatisch (LEH., *Z. Kr.* **1**, **44**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 86). Hydrochinon schmilzt bei 169° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 68; **177**, 336), 172° (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 256). Es läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern vollständig unverändert sublimieren (WÖHLER, *A.* **51**, 151; HESSE, *A.* **200**, 242); die Sublimation erfolgt etwa 10° unter der Schmelztemperatur (HESSE). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 235, 256). Kp_{730}: 285° (GRAEBE, *A.* **254**, 296 Anm.). Über das Verhalten des Hydrochinons beim Erhitzen s. auch S. 838. D_4 (fest): 1,324—1,328 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563). — Leicht löslich in heißem Wasser (HL., HAB., *A.* **175**, 68). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 15° 5,8 Tle. und bei 28,5° 9,4 Tle. Hydrochinon (HL., HAB., *A.* **180**, 345). Spez. Gew. der wäßr. Lösung: I. TRAUBE, *B.* **31**, 1569. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* **100**, 589; WER., Ж. **18**, 28; DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 69. Leicht löslich in Alkohol, Äther (HL., HAB., *A.* **175**, 68). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol (HL., HAB., *A.* **177**, 337). 0.2 g Hydrochinon lösen sich etwa in 1 Liter Benzol (KEMPF, *B.* **39**, 3721 Anm. 2). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 614. — Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 89; *C.* **1904** II, 935; HARTLEY, LEONARD, *Soc.* **95**, 38, 40. Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: STARK, R. MEYER, *C.* **1907** I, 1526. Die alkoh. Lösung zeigt bei tiefer Temperatur (flüssige Luft) hellblaue Phosphorescenz: DZIERZBICKI, DE KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618. Hydrochinon leuchtet in Dampfform unter dem Einfluß von Teslaströmen schon unter Luftdruck sehr kräftig violett, während Brenzcatechin und Resorcin nur sehr

schwach leuchten (KAUFFMANN, *B.* 33, 1729). — Hydrochinon ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 55). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* 1896, 649. — Mol. Verbrennungswärme des Hydrochinons bei konst. Vol.: 685,24 Cal., bei konst. Druck: 684,9 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] 13, 337), bei konst. Vol.: 683,0 Cal., bei konst. Druck: 683,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305), bei konst. Druck: 685,4 Cal. (VALEUR, *C. r.* 125, 872; *A. ch.* [7] 21, 475). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 318; 9, 137). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $1,1 \times 10^{-10}$ (aus der Leitfähigkeit des Ammoniumsalzes) (EULER, BOLIN, *Ph. Ch.* 66, 75; vgl. auch BADER, *Ph. Ch.* 6, 291). Über das Salzbildungsvermögen des Hydrochinons vgl. THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 83, 734. Hydrochinon nimmt in Ammoniakgas 2 Mol.-Gew. Ammoniak auf (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 46, 318). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* 100, 589; WER., Ж. 16, 28; DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 30, 69. Wird in wäßr. Lösung durch essigsaures Blei nicht gefällt (WÖHLER, *A.* 51, 151). Salzbildung mit organischen Basen: BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1208; PHILIP, SMITH, *Soc.* 87, 1747. Über die Bildung von Oxoniumsalzen aus Hydrochinon und sauerstoffhaltigen Verbindungen, z. B. Oxalester, Amylenhydrat, Trimethylcarbinol: BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1209.

Chemisches Verhalten.

Hydrochinon zerfällt, als Dampf durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, in Wasserstoff und Chinon (HESSE, *A.* 114, 297). Geht, plötzlich über seinen Verflüchtigungspunkt (Sublimationspunkt) erhitzt, teilweise in Chinon und Chinhydron über (WÖHLER, *A.* 51, 153; vgl. auch HESSE, *A.* 200, 242). Beim Erhitzen von Hydrochinon in Luft auf 147° entsteht ein Gleichgewicht: $C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows O:C_6H_4:O + H_2$ (HARTLEY, LEONARD, *Soc.* 65, 47). Über das Verhalten des Hydrochinons bei der Sublimation s. S. 837. Verhalten bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 128, 622. Verhalten gegen Tesla-Ströme s. S. 837. Ammoniakalische und ätzalkalische Hydrochinonlösungen färben sich an der Luft von der Oberfläche her braunrot (WÖ., *A.* 51, 151; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 72). Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption durch Hydrochinon in alkal. Lösung: LEPETIT, *Bl.* [3] 23, 627; VAUBEL, *Z. Ang.* 16, 391. Die Oxydation von Hydrochinon durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wird durch verschiedene Agenzien katalytisch begünstigt, so durch Tierkohle (WÖ., *A.* 51, 153; DONY, *C.* 1908 I, 2184; MATSUI, *C.* 1909 II, 120), durch Platinschwamm (WÖ., *A.* 51, 153), durch Manganoxydul bezw. Manganosalze schwacher Säuren (BERTRAND, *C. r.* 124, 1355), durch Ferro-ferrocyanid in kolloidaler Lösung (WOLFF, *C. r.* 147, 745). Über die katalytische Wirkung verschiedener Salze auf die Sauerstoffabsorption durch Hydrochinon vgl. auch: FOUARD, *C. r.* 142, 796, 1163; EULER, BOLIN, *H.* 57, 80; 61, 1, 72. Einw. von Ozon auf Hydrochinon: OTTO, *A. ch.* [7] 13, 138. Bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf Hydrochinon entsteht zunächst Chinhydron (s. bei Chinon, Syst. No. 671), bei weiter gehender Oxydation Chinon. Oxydation des Hydrochinons durch Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Kaliumdichromat, Silbernitrat: WÖ., *A.* 51, 153; durch Bromwasser: BENEDIKT, *M.* 1, 345; vgl. BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] 43, 545; durch Natriumdichromatlösung und Schwefelsäure: NIETZKI, *B.* 19, 1468; durch CrO_2Cl_2: ÉTARD, *Bl.* [2] 26, 276; durch Diacetyl-orthosalpetersäure (Bd. II, S. 171): PICTET, *C.* 1903 II, 1109; durch Silberoxyd: HL., HAB., *A.* 175, 68; durch Kupferacetat: WÖ., *A.* 51, 152; durch Mercuriacetat: DIMROTH, *B.* 35, 2867. Hydrochinon reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte und Silbernitratlösung beim Erwärmen (HL., HAB., *A.* 175, 68). Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 21, 1374; *C.* 1903 I, 72). Verwendung von Hydrochinon zur Herstellung kolloidaler Metall-Lösungen: HENRICH, *B.* 36, 609. Überführung des Bleisalzes des Hydrochinons in Chinon durch Behandlung mit alkoh. Jodlösung: JACKSON, KOCH, *B.* 31, 1458; *Am.* 26, 20. Elektrochemische Oxydation von Hydrochinon zu Chinon: BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 117129; *Frdl.* 6, 110. Hydrochinon geht bei der Einw. eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in Chloranil über (HESSE, *A.* 114, 300). Bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf eine äther. Hydrochinonlösung können entstehen: Chinhydron, Chinon, Monochlorhydrochinon, 2.3-Dichlor-hydrochinon (S. 849—850), Chinondichlorid (Syst. No. 668), Chinontetrachlorid (Syst. No. 667) und Chloranil (PERATONER, GENCO, *G.* 24 II, 376). Hydrochinon wird durch Überschwefelsäure (Persulfat in verd. Schwefelsäure) größtenteils in Chinhydron übergeführt, durch eine mit Silbersulfat versetzte schwefelsaure Persulfatlösung zu Maleinsäure und Ameisensäure (den Oxydationsprodukten des Chinons) oxydiert (KEMPF, *B.* 39, 3717, 3726). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine äther. Hydrochinon-Lösung entsteht Nitranilsäure (Syst. No. 798) (NIETZKI, *A.* 215, 138). Hydrochinon wird durch konz. Salpetersäure fast vollständig zu Oxalsäure oxydiert (HESSE, *A.* 114, 300). Hydrochinon gibt beim Überleiten seiner Dämpfe mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 130° cis-Chinit (S. 741), bei 170° ein Gemisch von Cyclohexanol, Phenol, cis-Chinit und trans-Chinit (S. 741) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 146, 1193; *A. ch.* [8]

18, 90), bei 250° Phenol und Benzol (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 428). Wird bei 200° durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Nickel vollständig zu Chinit (Gemisch von cis- und trans-Chinit) reduziert (IPATJEW, Ж. **36**, 86, 90; *C.* **1906** II, 87). Hydrochinon gibt in einem Gemisch von Äther und Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Bromhydrochinon (SARAUW, *A.* **209**, 105). Bromiert man Hydrochinon in Eisessig mit 2—4 Mol.-Gew. Brom, so werden 2.5-Dibrom-hydrochinon, Tribromhydrochinon und Tetrabromhydrochinon erhalten (BENEDIKT, *M.* **1**, 345; SARAUW, *A.* **209**, 108, 118, 125). Einw. von Brom in Wasser auf Hydrochinon s. S. 838. Hydrochinon gibt in konz. Salzsäure mit Brom Trichlorbromchinon und ein Dichlordibromchinon (BENEDIKT, *M.* **1**, 347). Hydrochinon verbraucht beim Jodieren in wäßr. Boraxlösung auf 1 Molekül 1,998 Atome Jod (ORLOW, Ж. **38**, 1205; *C.* **1907** I, 1194). Hydrochinon liefert mit Schwefelwasserstoff die additionellen Verbindungen $4C_6H_6O_2 + H_2S$ und $3C_6H_6O_2 + H_2S$ (WÖHLER, *A.* **69**, 297). Hydrochinon und schweflige Säure bilden in Gegenwart von Wasser eine additionelle Verbindung $3C_6H_6O_2 + SO_2$ (CLEMM, *A.* **110**, 357; vgl. auch HESSE, *A.* **114**, 300). Setzt man Hydrochinon unter einer Glasglocke den Dämpfen von SO_3 aus, so entsteht Hydrochinonmonosulfonsäure (HESSE, *A.* **114**, 301; vgl. SEYDA, *B.* **16**, 688, 693). Erhitzt man Hydrochinon 8 Stdn. mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder 2 Stdn. mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure (D: 1,895) auf 115°, so entsteht eine Hydrochinondisulfonsäure (KAUFFMANN, *B.* **40**, 840; vgl. SEYDA, *B.* **16**, 690). Hydrochinon liefert mit PCl_5 die Verbindung $C_6H_4(O\cdot PCl_4)_2$ und mit $POCl_3$ die Verbindung $C_6H_4(O\cdot POCl_2)_2$ (KNAUER, *B.* **27**, 2568). Beim Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 4 g Chlorammonium und 6 g Natronlauge von 40° Bé im geschlossenen Rohr auf 180—180° entsteht 4.4′-Dioxy-diphenylamin (SCHNEIDER, *B.* **32**, 680). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Hydrochinon mit Phospham auf 200—250° (VIDAL, D. R. P. 106823; *Frdl.* **5**, 443). Einw. von Schwefel und Ammoniak auf Hydrochinon: VIDAL, *C.* **1897** II, 747; D. R. P. 84632; *Frdl.* **4**, 1048. Einw. von Schwefel und Ammoniak auf ein Gemisch von Hydrochinon und p-Amino-phenol: Vidal-Akt.-Ges., D. R. P. 111385; *C.* **1900** II, 547. Hydrochinon gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von freier Salzsäure Chinondioxim $C_6H_4(:N\cdot OH)_2$ (Syst. No. 871) (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 814). Hydrochinon wird in der Kalischmelze nicht in Isomere verwandelt (WÖLZ, *A.* **168**, 91). Gibt beim Schmelzen mit einem großen Überschuß von Natriumhydroxyd Oxyhydrochinon, 2.5.2′.5′-Tetraoxy-diphenyl und δ-Hexaoxydiphenyl (Syst. No. 604) (BARTH, SCHREDER, *M.* **4**, 176; **5**, 589).

Hydrochinon gibt in Eisessig mit käuflichem Amylen (Bd. I, S. 214) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Di-tert.-amyl-hydrochinon $(C_5H_{11})_2C_6H_2(OH)_2$ (KOENIGS, MAI, *B.* **25**, 2650; vgl. KOE., CARL, *B.* **24**, 3893). Durch Erhitzen von Hydrochinon mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung erhält man Hydrochinonmonomethyläther und Hydrochinondimethyläther (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1989; vgl. HESSE, *A.* **200**, 254). Durch längeres Erwärmen von Hydrochinon in Methylalkohol mit mehr als 2 Mol.-Gew. KOH und Methyljodid unter einem Überdruck von 200 mm läßt sich der Dimethyläther allein erhalten (MÜHLHÄUSER, *A.* **207**, 252). Hydrochinon liefert mit tert. Butylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$ bei Zimmertemperatur 2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 671a) (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427). Gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und alkoh. Natriumäthylat Hydrochinon-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3588). Hydrochinon wird mit 1 Mol.-Gew. Benzylbromid in Gegenwart von alkoh. Kali in Hydrochinonmonobenzyläther und Hydrochinondibenzyläther übergeführt; mit 2 Mol.-Gew. Benzylbromid entsteht fast ausschließlich der Dibenzyläther (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 369). Beim Erwärmen von Hydrochinon mit Chloroform und wäßr. Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1986) oder besser Kalilauge (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 380) auf dem Wasserbade entsteht 2.5-Dioxy-benzaldehyd. Beim Erhitzen von Hydrochinon mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd und 1 Mol.-Gew. methylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr auf 170° erhält man Hydrochinonmonomethyläther und Hydrochinondimethyläther (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **177**, 340). Beim Erwärmen von 11 g Hydrochinon mit 20 ccm Dimethylsulfat und 40 ccm 5 n-Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht Hydrochinondimethyläther (VERMEULEN, *R.* **25**, 28). Über einen Farbstoff aus Hydrochinon, Glycerin und H_2SO_4 (Hydrochinonglycerein) vgl. REICHL, *J.* **1880**, 620. Bei der Kondensation von Hydrochinon in Wasser mit Formaldehydlösung mittels konz. Salzsäure entsteht 2.5.2′.5′-Tetraoxy-diphenylmethan (SCHORIGIN, Ж. **39**, 1105; *C.* **1906** I, 824; vgl. SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908** II, 1022; NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81; POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 144; *C.* **1909** I, 1508. Hydrochinon läßt sich durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes in 2.5-Dioxy-benzaldehyd überführen (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Das Natriumsalz des Hydrochinons liefert mit Chlor-dimethyläther den Hydrochinon-bis-methoxymethyl-äther $C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1680). Hydrochinon liefert mit Aceton eine additionelle Verbindung $C_6H_6O_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 842) (HABERMANN, *M.* **5**, 329). Beim Erhitzen von Hydrochinon mit Benz-

aldehyd und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen (Syst. No. 2409) (R. MEYER, WITTE, *B.* **41**, 2453). Nach SCHORIGIN (Ж. **39**, 1099; *C.* **1908 I**, 823) entsteht bei 4—5-stdg. Erwärmen einer Lösung von 50 g Hydrochinon in 200 ccm 95 %igem Alkohol mit 24 g Benzaldehyd und 50 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 2.5.2'.5'-Tetraoxy-triphenylmethan. Hydrochinon gibt in wäßr. Lösung mit Chinon das Chinhydron $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4O_2$ (s. bei Chinon, Syst. No. 671) (WÖHLER, *A.* **51**, 153), mit α-Naphthochinon das gemischte Chinhydron $C_6H_4(OH)_2 + C_{10}H_6O_2$ (s. bei α-Naphthochinon, Syst. No. 674) (URBAN, *M.* **28**, 300). Kondensiert man gleichmolekulare Mengen Hydrochinon und Benzoin mittels 73 %iger Schwefelsäure bei ca. 150°, so erhält man die Verbindung

O—⟨ ⟩—O
$C_6H_5 \cdot C{=}C$ $C{=}C \cdot C_6H_5$
C_6H_5 C_6H_5

oder

$C_6H_5 \cdot C$ ·O· ⟨ ⟩ —$C \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot C$— O·$C \cdot C_6H_5$

(Syst. No. 2688), während mit überschüssigem Hydrochinon bei gleicher Behandlung 5-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2393) gebildet wird (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1041). Einw. von Ameisensäure auf Hydrochinon: MYLIUS, *B.* **19**, 999. Einw. von wasserfreier Blausäure: MY., *B.* **19**, 1008. Beim Erhitzen von Hydrochinon mit

HO·⟨ ⟩ O· $C \cdot C_6H_5$
$C \cdot C_6H_5$

Eisessig und $ZnCl_2$ auf 140—145° bildet sich Methyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 546). Hydrochinon wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Hydrochinondiacetat übergeführt (HESSE, *A.* **200**, 244); die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in siedender Benzollösung (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Konz. Schwefelsäure (HENLE, *A.* **350**, 334) oder Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042) beschleunigen die Acetylierung des Hydrochinons mittels Essigsäureanhydrids. Hydrochinondiacetat entsteht auch beim Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid (NIETZKI, *B.* **11**, 470). Hydrochinon liefert mit Chloressigsäure und Natronlauge Hydrochinon-O.O-diessigsäure (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2797). Hydrochinon liefert mit Chloressigsäure und $POCl_3$ auf dem Wasserbade Hydrochinon-bis-chloracetat (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 162). Kocht man das Dinatriumsalz des Hydrochinons mit der alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Bromessigsäureäthylester, so erhält man Hydrochinon-O-essigsäure-äthylester und Hydrochinon-O.O-diessigsäurediäthylester (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Hydrochinon in Gegenwart von überschüssiger Soda mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, so entsteht Hydrochinonmonobenzoat (WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1909). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid entsteht Hydrochinondibenzoat (DOEBNER, *A.* **210**, 263). Gibt mit Hippurylchlorid Mono- und Di-hippuryl-hydrochinon (E. FISCHER, *B.* **38**, 2932). Liefert beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und $ZnCl_2$ auf 150° [2.5-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton (FINZI, *M.* **26**, 1135). Dieselbe Verbindung entsteht aus Hydrochinon und Phenylessigsäurechlorid in Nitrobenzol bei Anwesenheit von $AlCl_3$ (FINZI). Hydrochinon gibt beim Erwärmen mit Zimtsäure in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6-Oxy-4-phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) (s. nebenstehende Formel) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 958). Gibt mit Oxalsäurediäthylester ein Additionsprodukt $C_6H_6O_2 + C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 842) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1210). Das Mononatriumsalz des Hydrochinons gibt beim Erwärmen mit Oxalsäure-äthylester-chlorid und

HO·⟨ ⟩ O· CO
$CH(C_6H_5)$ CH_2

Benzol auf dem Wasserbade Oxalsäure-äthylester-[4-oxy-phenyl]-ester (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3454). Durch Erhitzen von Hydrochinon mit Oxalsäure-diphenylester erhält man polymeres Hydrochinonoxalat $(C_8H_4O_4)_x$ (S. 843) (BISCH., v. HEDEN., *B.* **35**, 3455). Hydrochinon liefert beim Erhitzen mit Succinylchlorid polymeres Hydrochinonsuccinat $(C_{10}H_8O_4)_x$ (S. 843) (BISCH., v. HEDEN., *B.* **35**, 4076). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Hydrochinon mit Bernsteinsäurediphenylester (BISCH., v. HEDEN., *B.* **35**, 4076). Beim Erhitzen von Hydrochinon mit Bernsteinsäureanhydrid entsteht Hydrochinonsuccinein

H_2C——CH_2
$OC \cdot O \cdot C[C_6H_3(OH)_2]_2$

(Syst. No. 2568) (R. MEYER, WITTE, *B.* **41**, 2457). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 130—140° entsteht Hydrochinonphthalein (Syst. No. 2835) und Chinizarin (Syst. No. 806) (BAEYER, *B.* **4**, 663; GRIMM, *B.* **6**, 506; vgl. R. MEYER, H. MEYER, *B.* **28**, 2959; R. MEYER, FRIEDLAND, *B.* **31**, 1740, 1743). SCHMITT und HÄHLE (*J. pr.* [2] **44**, 5) erhielten beim Erhitzen der Dikaliumverbindung des Hydrochinons mit (wasserfreiem) Kohlendioxyd unter Druck 2.5-Dioxy-terephthalsäure. Erhitzt man 1 Tl. Hydrochinon mit 4 Tln. $KHCO_3$ und 4 Tln. Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit, unter Druck auf 130°, so erhält man 2.5-Dioxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) (SENHOFER, SARLAY, *M.* **2**, 448). Leitet man durch ein auf 180° erhitztes Gemisch von 1 Tl. Hydrochinon, 2 Tln. Glycerin und 2 Tln. Kaliumdicarbonat Kohlendioxyd, so entstehen 2.5-Dioxy-benzoesäure und 2.5-Dioxy-terephthalsäure (BRUNNER, *A.* **351**,

321). Hydrochinon gibt beim Erhitzen mit Kohlensäurediphenylester ein polymeres Hydrochinoncarbonat $(C_7H_4O_3)_x$ (S. 843, Z. 15 v. o.) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3435). Hydrochinon liefert mit Chlorameisensäuremethylester in Benzol in Gegenwart wasserfreier Soda Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-dimethylester (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1874). Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Hydrochinon in Pyridin erhält man ein polymeres Hydrochinoncarbonat $(C_7H_4O_3)_x$ (S. 843, Z. 8 v. o.) (EINHORN, *A.* **300**, 154). Carbamidsäurechlorid reagiert mit Hydrochinon unter Bildung von Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-diamid (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). Hydrochinon gibt mit Phenylisocyanat bei 100° Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-dianilid (Syst. No. 1625) (SNAPE, *B.* **18**, 2429). Bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäure, zweckmäßig in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, entstehen 2-Oxy-xanthon (s. nebensteh. Formel) und Xanthon (v. KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* **25**, 1648). Behandelt man die Schmelze von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure bei 120° mit $POCl_3$, so entsteht Hydrochinondisalicylat (BAUMEISTER, *B.* **26**, 81). Hydrochinon gibt beim Erhitzen mit Salicylsäurephenylester auf 210—250° Hydrochinonmonosalicylat und Hydrochinondisalicylat (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612). Durch Verschmelzen von Hydrochinon mit Mandelsäure bildet sich neben einer Verbindung $C_{28}H_{16}O_5$ (s. bei Mandelsäure; Syst. No. 1071) das Lacton der 2.5-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2514) (H. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 96). Letzteres entsteht in 60% Ausbeute beim Verschmelzen von Hydrochinon mit Mandelsäure und 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130). Benzilsäure reagiert beim Verschmelzen mit Hydrochinon unter Bildung des Lactons der 2.5-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (s. nebensteh. Formel) (Syst. No. 2518) (H. v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). Schmilzt man Hydrochinon mit Äpfelsäure zusammen und erhitzt die Schmelze mit konz. Schwefelsäure auf 150—160°, so erhält man 6-Oxy-cumarin (v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 1649). Hydrochinon gibt beim Erhitzen mit Hemipinsäure und konz. Schwefelsäure auf 130° 1.2-Dimethoxy-5.8-dioxy-anthrachinon (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, WENSE, *A.* **240**, 299). Hydrochinon liefert mit Acetessigester und konz. Schwefelsäure 6-Oxy-4-methyl-cumarin und analog mit α-Methyl-acetessigester 6-Oxy-3.4-dimethyl-cumarin (BORSCHE, *B.* **40**, 2732). Oxalessigester kondensiert sich mit Hydrochinon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zum 6-Oxy-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (BIGINELLI, *G.* **24** II, 492). Läßt man auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure in Wasser Kaliumdichromat einwirken, so erhält man Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2025). Dieselbe Verbindung entsteht als Hauptprodukt neben Diphenyldisulfoxyd beim Zusammenschmelzen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 4 Mol.-Gew. Hydrochinon auf dem Wasserbade (HINS., *B.* **36**, 112). Hydrochinon gibt beim Kochen seiner wäßr. Lösung mit Anilin eine additionelle Verbindung $C_6H_6O_2 + 2C_6H_5 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1598) (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1973). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 4 Mol.-Gew. Anilin 16 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 290—300° oder unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. $CaCl_2$ 8—10 Stdn. auf 250—260°, so erhält man ganz überwiegend 4-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1846) (CALM, *B.* **16**, 2799). Bei 18-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 4 Mol.-Gew. Anilin, 3—4 Mol.-Gew. $CaCl_2$ und ½ Mol.-Gew. $ZnCl_2$ auf 200—210° im geschlossenen Rohr wird ausgiebig N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) gebildet, das auch durch ca. 24-stdg. Erhitzen von Hydrochinon mit Anilin allein auf 300—320° in reichlicher Menge entsteht (CALM, *B.* **16**, 2805). Durch Einw. von p-Phenylendiamin auf Hydrochinon in Gegenwart wasserentziehender Mittel (SCHNEIDER, *B.* **32**, 690) oder durch Erhitzen in phenolischem oder alkoh. Medium auf 180° (VIDAL, *C.* **1905** II, 1397) entsteht 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin (Syst. No. 1850). Durch Kondensation von p-Amino-dimethylanilin mit Hydrochinon entsteht 4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (GNEHM, *B.* **35**, 3085). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Hydrochinon und p-Amino-phenol in Gegenwart von $CaCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 160° bis 180° entsteht 4.4'-Dioxy-diphenylamin (Syst. No. 1846) (SCHNEIDER, *B.* **32**, 690). Über die Umsetzung von Hydrochinon mit p-Amino-phenol in Gegenwart von Schwefel und Ammoniak s. S. 839. Hydrochinon wird durch Diazoniumsalze zu Chinon oxydiert: $Ar \cdot N_2 \cdot OH + C_6H_4(OH)_2 = Ar \cdot H + C_6H_4O_2 + N_2 + H_2O$ (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1021).

Formeln: $C_6H_4 <\overset{CO}{\underset{O}{}}> C_6H_3 \cdot OH$ (2-Oxy-xanthon); $C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot$ / $CO - O$; $(C_6H_5)_2C - C_6H_3(OH)$ / $CO - O$; $HO \cdot C_6H_3 <\overset{O \cdot CO}{C(CO_2 \cdot C_2H_5) = CH}>$

Biochemisches Verhalten.

Hydrochinon schmeckt schwach süßlich (WÖHLER, *A.* **51**, 151; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 68). Hydrochinon findet sich nach der Verabreichung per os im Harn z. T. unverändert wieder (KANGER, *A. Pth.* **50**, 73, 74). An Kaninchen verfüttert, wird es im Harn als

Hydrochinonglykuronsäure ausgeschieden (KÜLZ, *Z. B.* **27**, 250). Giftwirkung des Hydrochinons: BRIEGER, *J.* **1880**, 1108; GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 374; vgl. ferner E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 628. Giftwirkung des Hydrochinons auf Pflanzen: TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* 76 [1898], 323; CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **38** I, **693**. Hydrochinon wirkt verzögernd auf die Hydrolyse verschiedener Glykoside durch Emulsin (FICHTENHOLZ, *C.* **1909** II, 1561).

Verwendung.

Hydrochinon wird als Entwickler in der Photographie viel benutzt (vgl. z. B. E. VALENTA, Photographische Chemie und Chemikalienkunde [Halle a. S. 1899], S. 323; A. MIETHE u. O. MENTE, Lehrb. d. praktischen Photographie, 3. Aufl. [Halle a. S. 1919], S. 129, 131).

Analytisches.

Hydrochinon gibt in wäßr. Lösung beim tropfenweisen Zusatz einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine gelbbraune Färbung, die bei 24-stdg. Stehen in Schwarz übergeht (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1419. Farbreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *G.* **35** II, 432. Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoh. Lösung mit Natrium: KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 545. — Jodometrische Bestimmung: CASOLARI, *G.* **39** I, 590; GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1825.

Salze und Additionsprodukte des Hydrochinons.

Verbindung mit Hydrazin $C_6H_6O_2 + N_2H_4$. *B.* Durch Eintröpfeln von 3 g Hydrazinhydrat in eine äther. Lösung von 3,5 g Hydrochinon (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 191). Blättchen. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, dabei in die Komponenten zerfallend. — $Na_2C_6H_4O_2$. *B.* Beim Lösen von 2 At.-Gew. Natrium in einer absol.-alkoh. Hydrochinonlösung (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 66, 68). Sehr zersetzlich. — Verbindungen mit Methylamin $C_6H_6O_2 + CH_3 \cdot NH_2$. F: 110° (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058). — $C_6H_6O_2 + 2CH_3 \cdot NH_2$. Krystalle. Gibt im Vakuum Methylamin ab (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1403). — $C_6H_6O_2 + 8CH_3 \cdot NH_2$. Krystalle. Schmilzt unterhalb Zimmertemperatur und geht dann unter Abgabe von Methylamin in die Verbindung $C_6H_6O_2 + 2CH_3 \cdot NH_2$ (s. o.) über (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1403). — Verbindung mit Dimethylamin $C_6H_6O_2 + (CH_3)_2NH$. Prismen. F: 132° (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Bd. 1, S. 586.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff $4C_6H_6O_2 + H_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine gesättigte, 40° warme Hydrochinonlösung (WÖHLER, *A.* **69**, 298). Prismen. — $3C_6H_6O_2 + H_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte gesättigte Hydrochinonlösung (WÖHLER, *A.* **69**, 297). Geruchlose Rhomboeder. Zerfällt in Berührung mit Wasser unter Bildung von H_2S und Hydrochinon. — Verbindung mit Schwefeldioxyd $3C_6H_6O_2 + SO_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte gesättigte Hydrochinonlösung (CLEMM, *A.* **110**, 357). Gelbe rhomboedrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Verbindung mit Phosphorsäure $C_6H_6O_2 + H_3PO_4$. *B.* Durch Lösen von Hydrochinon in H_3PO_4 (D: 1,75—1,76) bei 160° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355). Tafeln. F: 145—153°. — Verbindung mit Trimethylcarbinol $C_6H_6O_2 + (CH_3)_3C \cdot OH$. Nadeln (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1211). — Verbindung mit Amylenhydrat $C_6H_6O_2 + (CH_3)_2C(OH) \cdot C_2H_5$. Nadeln. Verwittert bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Amylenhydrat; sintert zwischen 90° und 100° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Amylenhydrat und Hydrochinon (B., V., *B.* **35**, 1211). — Verbindung mit Aceton $C_6H_6O_2 + (CH_3)_2CO$. Krystalle. Verliert an der Luft oder über konz. Schwefelsäure, im Vakuum, sehr schnell das Aceton; sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther (HABERMANN, *M.* **5**, 329). — Verbindung mit Ameisensäure $4C_6H_6O_2 + CH_2O_2$. *B.* Aus Hydrochinon und wasserfreier Ameisensäure (MYLIUS, *B.* **19**, 1003). Spieße. Schmilzt bei 60° unter Verlust von Ameisensäure. Auch beim Lösen in Wasser tritt Spaltung ein. — Verbindung mit Blausäure $3C_6H_6O_2 + HCN$. *B.* Aus Hydrochinon und wasserfreier Blausäure (MYLIUS, *B.* **19**, 1008). Glänzende Nadeln. Verliert beim Erwärmen oder beim Übergießen mit Wasser die Blausäure. — Verbindung mit Bleiacetat $C_6H_6O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Krystallisiert nach dem Auflösen von Hydrochinon in einer mäßig konz. warmen Bleizuckerlösung beim Erkalten aus (WÖHLER, *A.* **69**, 299). Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Verbindung mit Oxalsäurediäthylester $C_6H_6O_2 + C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blätter ohne scharfen Schmelzpunkt. Verliert im Vakuum Oxalester (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1210).

Umwandlungsprodukte aus Hydrochinon, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $(C_8H_4O_4)_x$. (Polymeres Hydrochinonoxalat.) B. Beim Erhitzen von Diphenyloxalat mit Hydrochinon (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, B. 35, 3455). — Weiße amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 280°. Unlöslich.

Verbindung $(C_{10}H_8O_4)_x$. (Polymeres Hydrochinonsuccinat.) *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinon mit Diphenylsuccinat oder Succinylchlorid (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* 35, 4076). — Grauweißes Pulver. F: 267—269°. Unlöslich.

Verbindung $(C_7H_4O_3)_x$. (Polymeres Hydrochinoncarbonat von Einhorn.) *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die Lösung von Hydrochinon in Pyridin (EINHORN, *A.* 300, 154). — Amorphes, rotstichig-gelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 280°; unlöslich; destilliert unter Zersetzung (EI.). — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazin in Alkohol Hydrochinon-monokohlensäure-hydrazid (S. 847) (EI.; EI., ESCALES, *A.* 317, 201). Gibt mit Piperidin Hydrochinonmonokohlensäure-piperidid (Syst. No. 3038) und wahrscheinlich auch Hydrochinondikohlensäure-dipiperidid (EI.).

Verbindung $(C_7H_4O_3)_x$. (Polymeres Hydrochinoncarbonat von Bischoff, v. Hedenström.) B. Beim Erhitzen von Hydrochinon mit Diphenylcarbonat (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, B. 35, 3435). — Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich.

Verbindung $C_{16}H_{13}O_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g Hydrochinon in Essigester mit 10 g Dichloräther (Bd. I, S. 612) (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* 243, 192). — Amorph. Löslich in Alkohol.

Funktionelle Derivate des Hydrochinons.

1-Oxy-4-methoxy-benzol, Hydrochinonmonomethyläther $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Hydrochinondimethyläther beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd und methylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr auf 170° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 340). Man kocht 50 Tle. Hydrochinon mit 25,5 Tln. KOH, 64,5 Tln. CH_3I und Methylalkohol und destilliert dann im Dampfstrom den Dimethyläther ab. Der zurückbleibende Monomethyläther wird durch Auflösen in Benzol vom freien Hydrochinon getrennt (TIEMANN, MÜLLER, B. 14, 1989; vgl. HESSE, *A.* 200, 254). Beim Erwärmen von 100 kg Hydrochinondimethyläther mit 80 kg wasserfreiem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung (MERCK, D. R. P. 94852; *Frdl.* 4, 123). Beim Kochen von methylarbutinhaltigem (vgl. SCHIFF, *A.* 221, 365; MICHAEL, *Am.* 6, 338) Arbutin mit wäßr. Schwefelsäure, neben Hydrochinon (HL., HAB., *A.* 177, 338). Beim Digerieren von Methylarbutin (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (MICHAEL, *Am.* 5, 178). — Irisierende Blätter (aus Wasser). Krystallographisches: DITSCHEINER, *A.* 177, 339. F: 53° (HL., HAB.). Kp: 243° (HL., HAB.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Dimethyläther) (HL., HAB.). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon) (HL., HAB.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* 32, 51. — Reduziert Silberlösung beim Erhitzen unter Bildung von Chinon (HL., HAB.). — $KC_7H_7O_2$. Krystallpulver (MICHAEL, *Am.* 5, 177).

1.4-Dimethoxy-benzol, Hydrochinondimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 78 Tle. Hydrochinon mit 93 g KOH und 234 g CH_3I (mit dem doppelten Volumen Methylalkohol verdünnt) unter 200 mm Überdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 252). Neben Hydrochinonmonomethyläther beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd und methylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr auf 170° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 340). Beim Erhitzen von 11 g Hydrochinon mit 20 ccm Dimethylsulfat und 40 ccm 5 n-Natronlauge (VERMEULEN, *R.* 25, 28). — Blätter. F: 55—56° (HL., HAB.), 56° (M.). Kp_{760}: 212,6° (korr.); D_4^{55}: 1,0526; D_{100}^{100}: 1,0386 (PERKIN, *Soc.* 69, 1188). Absorptionsspektrum: BALY, EWBANK, *Soc.* 87, 1353. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1015,076 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 27). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* 69, 1240. — Hydrochinondimethyläther läßt sich mit Hilfe von Aluminiumchlorid zu Hydrochinonmonomethyläther verseifen (MERCK, D. R. P. 94852; *Frdl.* 4, 123). Gibt mit SO_2 und $AlCl_3$ Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-sulfid und Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-sulfoxyd (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* 93, 760). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (KAUFFMANN, BEISWENGER, B. 36, 565).

1-Oxy-4-äthoxy-benzol, Hydrochinonmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *V.* In kleiner Menge im Sternanisöl (OSWALD, *Ar.* 229, 91). — *B.* Durch Äthylierung von Hydrochinon (WICHELHAUS, B. 12, 1501 Anm.). Beim Kochen von 1-Äthoxy-benzol-diazoniumsulfat-(4) mit wäßr. Schwefelsäure (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 462). Durch Spaltung seiner Glykuronsäureverbindung (Chinäthonsäure, S. 848), die nach Verfütterung von Phenetol an Tiere im Harn auftritt, mit siedenden Säuren (KOSSEL, *H.* 4, 296, 299; LEHMANN, *H.* 13, 181, 185). — Blättchen (aus Wasser). F: 66° (H.), 66—67° (W.). Kp_{760}: 246—247° (H.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (H.).

1-Methoxy-4-äthoxy-benzol, Hydrochinonmethyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* und *Darst.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. Hydrochinonmonomethyläther mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. äthylschwefelsaurem Kalium 5—6 Stdn. lang auf 160—170°, säuert dann das Produkt mit Schwefelsäure an und destilliert. Das wäßr. Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung verdunstet und der Rückstand abermals mit Wasser destilliert (FIALA, *M.* **5**, 233). — Fettglänzende, krystallinische Masse. F: 39°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in kaltem absol. Alkohol. Riecht nach Fenchelöl.

1.4-Diäthoxy-benzol, Hydrochinondiäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 2 Mol.-Gew. KOH und einem Überschuß von Äthyljodid (RAKOWSKI, zitiert nach v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. II [Braunschweig 1875], S. 560). Man löst 1 Mol.-Gew. Natrium in 8 Tln. absol. Alkohol, gibt 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. äthylschwefelsaures Natrium oder Äthylbromid hinzu und erhitzt unter Druck auf 100° (NIETZKI, *A.* **215**, 145). — Sehr flüchtige, anisartig riechende Blättchen. Monoklin prismatisch (VON LANG, *M.* **22**, 597, *Z. Kr.* **40**, 626; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 87). F: 72° (R.), 71—72° (WICHELHAUS, *B.* **12**, 1502). Mit Wasserdämpfen flüchtig (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol (R.).

Hydrochinonmethylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther, KOH und propylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr bei 160—170° (FIALA, *M.* **5**, 234). — Krystallblätter. F: 24°. Riecht fenchelartig. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Hydrochinonäthylpropyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 36° (FIALA, *M.* **6**, 910).

Hydrochinonmethylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 227—230°; leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (FIALA, *M.* **5**, 235).

Hydrochinonäthylisobutyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystallblätter. F: 39° (FIALA, *M.* **6**, 910).

Hydrochinonpropylisobutyläther $C_{13}H_{20}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 244—245° (FIALA, *M.* **6**, 911).

Hydrochinondiisobutyläther $C_{14}H_{22}O_2 = C_6H_4[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Hydrochinon, KOH und isobutylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr bei 150° (SCHUBERT, *M.* **3**, 680). — Blätter. Kp: 262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Hydrochinonmethylisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther, isoamylschwefelsaurem Kalium und KOH bei 150° (FIALA, *M.* **6**, 910; vgl. F., *M.* **5**, 233). — Flüssig. Kp: 234—237° (F., *M.* **6**, 910).

Hydrochinonäthylisoamyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 251—252° (FIALA, *M.* **6**, 911).

Hydrochinondiisoamyläther $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_4[O\cdot C_5H_{11}]_2$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinon mit Isoamyljodid (aus Gärungsamylalkohol) und alkoh. Kalilauge (KOENIGS, MAI, *B.* **25**, 2652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

Hydrochinonmonophenyläther, 4-Oxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-diphenyläther mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und überschüssiger Salzsäure (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2085; H., MÜLLER, *B.* **34**, 1070 Anm.). — Nädelchen (aus Wasser). F: 84—85°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol usw.

Hydrochinonmono-[4-brom-phenyl]-äther, 4'-Brom-4-oxy-diphenyläther $C_{12}H_9O_2Br = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von p-Oxy-benzoldiazoniumsulfat mit Bromwasserstoffsäure (BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 473). — Äußerst durchdringend riechendes Öl. Kp: 182—186°. Nicht mischbar mit Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien.

Hydrochinondiphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenolkalium mit p-Dibrom-benzol und etwas Kupfer auf 180—200° (ULLMANN, SPONAGEL, *B.* **38**, 2212; *A.* **350**, 97). Durch Diazotieren von Hydrochinon-phenyläther-[4-amino-phenyl]-äther und Verkochen mit Alkohol (HÄUSSERMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 1071). — Nädelchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 74—75° (H., M.), 77° (U., S.). Kp_{720}: 371—372°; leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 (U., S.); löslich in Alkohol und Petroläther (H., M.).

Hydrochinon-phenyläther-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{18}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man löst Kalium bei 140° in einem Überschuß von 4-Oxy-diphenyläther unter Einleiten von Wasserstoff, gibt 4-Chlor-1-nitro-benzol hinzu und erwärmt einige Stunden

in einer Wasserstoffatmosphäre auf 155—165° (HÄUSSERMANN, MÜLLER, *B.* **34,** 1070). — Blättchen (aus Eisessig). F: 91—92,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Alkohol, Eisessig; fast unlöslich in Petroläther.

Hydrochinon-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{18}H_{10}O_{10}N_4 = C_6H_4[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Hydrochinon, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat in Alkohol (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24,** 3588). — Blättchen (aus Eisessig). F: 240°. Sehr schwer löslich.

Hydrochinon-di-o-tolyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man schmilzt 25 g o-Kresol mit 12 g Kaliumhydroxyd zusammen und erhitzt die Schmelze mit 12 g p-Dibrom-benzol und etwas Kupferpulver auf 220—250° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350,** 99). — Blättchen (aus Alkohol). F: 51°. Kp_{18}: 243°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin.

Hydrochinon-di-m-tolyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man schmilzt 25 g m-Kresol mit 12 g Kaliumhydroxyd zusammen und erhitzt die Schmelze mit 12 g p-Dibrom-benzol und etwas Kupferpulver auf 220—250° (U., S., *A.* **350,** 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Kp_{23}: 253°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, kaltem Äther und Benzol.

Hydrochinon-di-p-tolyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 102—103°; leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (U., S., *A.* **350,** 100).

Hydrochinonmonobenzyläther $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrochinon, Benzylbromid und alkoh. Kalilauge (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221,** 369). Beim Kochen von Benzylarbutin mit verd. Schwefelsäure (SCH., P., *A.* **221,** 369). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). F: 122—122,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und in kochendem Wasser.

Hydrochinondibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochinon, Benzylbromid und alkoh. Kalilauge (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221,** 370). — Tafeln (aus Alkohol). F: 128° (COLSON, *Bl.* [3] **1,** 347), 130° (SCH., P.). Löslich in 40 Tln. kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Äther und Essigsäure (C.). Ist in kaltem Alkohol weniger löslich als der Hydrochinonmonobenzyläther (SCH., P.). Unlöslich in Kalilauge (Unterschied vom Hydrochinonmonobenzyläther (SCH., P.).

Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyl]-äther $C_{14}H_{14}O_4 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2—]_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 16,5 g Hydrochinon mit 30 g Äthylenbromid und der Lösung von 6,9 g Natrium in 103,5 g absol. Alkohol auf 100° (VORLÄNDER, *A.* **280,** 201). Man fällt mit Essigsäure und entzieht dem Niederschlag durch verd. Natronlauge den Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyl]-äther. — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Äthylenglykol-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äther $C_{18}H_{22}O_4 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyl]-äther, Natriumäthylat und Äthyljodid (VORLÄNDER, *A.* **280,** 203). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 149°. Unlöslich in Äther.

Hydrochinon-mono-[4-oxy-phenyl]-äther, Bis-[4-oxy-phenyl]-äther, 4.4'-Dioxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_3 = (HO \cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Beim Kochen der diazotierten Lösung des Bis-[4-amino-phenyl]-äthers (in geringer Ausbeute) (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **30,** 738; vgl. auch ÉTARD, *Bl.* [2] **28,** 276). — Schüppchen (aus Wasser). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, ziemlich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefärbt.

Bis-[4-phenoxy-phenyl]-äther, 4.4'-Diphenoxy-diphenyläther $C_{24}H_{18}O_3 = (C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 3 g Phenol mit 1,5 g 4.4'-Dibrom-diphenyläther und etwas Kupferpulver auf 230° (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350,** 101). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, löslich in siedendem Ligroin, Alkohol, Eisessig.

Hydrochinon-bis-methoxymethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chlormethyläther und Hydrochinonnatrium (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{11}: 145°.

Hydrochinon-mono-trichlorvinyläther, *α.β.β*-**Trichlor-*α*-[4-oxy-phenoxy]-äthylen** $C_8H_5O_2Cl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CCl{:}CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochinondiacetat mit PCl_5 (MICHAEL, *Am.* **9,** 211). Man destilliert das Produkt im Dampfstrome. — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—66,5°. Nicht destillierbar. Löst sich in warmen Alkalien.

4-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-hydrat $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit verd. Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 277, 335). — Schuppen. F: 75—76° (ST., *A.* **312**, 335).

4-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther und Chloracetal durch Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (ST., *A.* **312**, 334). — Flüssig. Kp_{38}: 192—194°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig + $ZnCl_2$ 5-Methoxy-cumaron.

Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, sowie seine Äther $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 4776.

Äthylenglykol-bis-[4-acetoxy-phenyl]-äther $C_{18}H_{18}O_6 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyl]-äther mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, *A.* **280**, 203). — Blättchen. F: 137—138°. Kaum löslich in Äther.

Äthylenglykol-bis-[4-bromacetoxy-phenyl]-äther $C_{18}H_{16}O_6Br_2 = [CH_2Br \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyl]-äther in verd. Natronlauge mit Bromacetylbromid (VORLÄNDER, *A.* **280**, 203). — Blätter (aus Alkohol). F: 156°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Hydrochinondiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (RAKOWSKI, zitiert nach v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. II [Braunschweig 1875], S. 560; HESSE, *A.* **200**, 244). Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid in siedendem Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Beim Übergießen von 220 g Hydrochinon mit 408 g Essigsäureanhydrid und etwa 1 ccm konz. Schwefelsäure (HENLE, *A.* **350**, 334). Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). Beim Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid (NIETZKI, *B.* **11**, 470). Beim Erwärmen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade (SARAUW, *A.* **209**, 128; BUSCHKA, *B.* **14**, 1327). — Tafeln (aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). F: 123—124° (RAK.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren von Hydrochinondiacetat-Schmelzen vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1420. Leicht löslich in Benzin, Äther, Chloroform, heißem Alkohol und siedendem Eisessig, etwas löslich in siedendem Wasser (HESSE). — Liefert mit Diacetylorthosalpetersäure Oxalsäure (PICTET, *C.* **1903** II, 1109). Gibt mit Jodsäure in Wasser ein Dijodchinon (Syst. No. 671) (METZELER, *B.* **21**, 2555). Liefert bei gelindem Erwärmen mit konz. Salpetersäure 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat (S. 858) (HESSE; vgl. N., *A.* **215**, 143; N., RECHBERG, *B.* **23**, 1217). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 den Hydrochinon-mono-trichlorvinyläther (S. 845) (MICHAEL, *Am.* **9**, 211). Wird durch längeres Waschen mit Wasser in Essigsäure und Hydrochinon zerlegt (N., *B.* **11**, 470).

Hydrochinon-bis-chloracetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Hydrochinon, Chloressigsäure und $POCl_3$ (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 162; *B.* **26** Ref., 590). — Fettglänzende Tafeln. F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Hydrochinondipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochinon und Propionsäureanhydrid bei 150° (HESSE, *A.* **200**, 246). — Blätter (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und Aceton.

Hydrochinon-bis-[α-brom-propionat] $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und dem Dinatriumsalz des Hydrochinons in Benzol (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2798). — Prismen (aus Benzol). F: 110°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Hydrochinon-bis-[α-brom-butyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und dem Dinatriumsalz des Hydrochinons in Benzol (B., F., *B.* **40**, 2800). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 67—68°.

Hydrochinon-bis-[α-brom-isobutyrat] $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und dem Dinatriumsalz des Hydrochinons in Benzol (B., F., *B.* **40**, 2800). — Nadeln. F: 120°.

Hydrochinon-bis-[α-brom-isovalerianat] $C_{16}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und dem Natriumsalz des Hydrochinons in Benzol (B., F., *B.* **40**, 2800). — Blätter (aus Alkohol). F: 53°.

Oxalsäure-äthylester-[4-oxy-phenyl]-ester $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochinonmononatrium mit Äthyloxalsäurechlorid in Benzol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3454). — Nadeln. F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Ligroin.

Polymeres Hydrochinonoxalat $(C_8H_4O_4)_x$ s. S. 843.

Polymeres Hydrochinonsuccinat $(C_{10}H_8O_4)_x$ s. S. 843.

Kohlensäure-[4-oxy-phenyl]-ester-hydrazid, Hydrochinon-O-carbonsäure-hydrazid, Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazid, Hydrazinmonocarbonsäure-[4-oxy-phenyl]-ester $C_7H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen von polymerem Hydrochinoncarbonat (S. 843) und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 201; vgl. EINHORN, *A.* **300**, 155). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in absol. Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalilauge. Kondensiert sich in alkoh. Lösung nur mit Aldehyden, nicht mit Ketonen; reagiert aber mit gewissen Methylarylketonen bei Anwendung von Kondensationsmitteln.

Hydrochinonmonokohlensäure-äthylidenhydrazid $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazid unter Eiskühlung (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 202). — Weiße Krusten (aus Wasser). F: 177°.

Polymere Hydrochinoncarbonate $(C_7H_4O_3)_x$ s. S. 843.

Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-dimethylester, Hydrochinondikohlensäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochinon und Chlorameisensäuremethylester in Benzol in Gegenwart von wasserfreier Soda (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1874). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 115°.

Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Hydrochinondikohlensäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Hydrochinon mit festem Kaliumhydroxyd und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* **13**, 697). — Nadeln. F: 101° (B.). Kp: 310° (M. WALLACH, *A.* **226**, 85). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (B.).

Hydrochinon-O.O-dicarbonsäure-diamid, Hydrochinondikohlensäure-diamid $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und Hydrochinon (GATTERMANN, *A.* **244**, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

Hydrochinon-O-essigsäure, 4-Oxy-phenoxyessigsäure, Hydrochinon-monoglykolsäure $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus der Natriumverbindung des Hydrochinons und Bromessigsäureester; man verseift den Ester mit KOH (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Wasserfreie Nadeln (aus Toluol); Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 152°.

Hydrochinon-O.O-diessigsäure, Hydrochinondiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Hydrochinon, Chloressigsäure und Natronlauge (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2797). Der Diäthylester entsteht aus der Natriumverbindung des Hydrochinons und Bromessigsäureester in alkoh. Lösung beim Erhitzen; man verseift mit alkoh. Kalilauge (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 251° (C., L.). Schwer löslich, außer in Eisessig (B., F.). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser) (C., L.). — $BaC_{10}H_8O_6 + {}^1/_3H_2O$ (C., L.).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 72° (C., L.).

Dichlorid $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot COCl)_2$. *B.* Aus Hydrochinon-O.O-diessigsäure und siedendem Thionylchlorid (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2798). — Krystalle. F: 84°. Kp_{12}: 240—250° (Zers.). Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform; unlöslich in niedrig siedendem Ligroin. — Gibt mit dem Dinatriumsalz des Hydrochinons in siedendem Xylol die Verbindung $C_6H_4{<}\begin{matrix}O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\\O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\end{matrix}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3012).

Hydrochinon-O.O-di-α-propionsäure vom Schmelzpunkt 235° $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus ihrem (bei 91—91,5° schmelzenden) Diäthylester (s. u.) durch alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **33**, 1688). — Glänzende Schüppchen (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Neben einem Stereoisomeren (S. 848) aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons in Alkohol durch α-Brom-propionsäure-äthylester auf dem Wasserbade; man wäscht das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol, wobei der feste Ester ungelöst bleibt, während der flüssige stereoisomere Ester in Lösung geht (B., *B.* **33**, 1687). — Prismen (aus Alkohol). F: 91—91,5°.

Hydrochinon-O.O-di-α-propionsäure vom Schmelzpunkt 220—224° $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus ihrem Diäthylester (S. 848) durch alkoh. Kali auf dem Wasserbade (B., *B.* **33**, 1688). — Stäbchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 220—224°.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. S. 847 bei dem Diäthylester der bei 235° schmelzenden Hydrochinon-O.O-di-α-propionsäure. — Öl. Kp_6: 187—190° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1688).

Hydrochinon-O.O-di-α-buttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kochen mit Kalilauge, neben einem Öl (B., *B.* **33**, 1689). — Prismen (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons und α-Brom-buttersäure-äthylester in Alkohol auf dem Wasserbade (B., *B.* **33**, 1689). — Öl. Wahrscheinlich Gemisch von zwei Isomeren von Kp_{10}: 210—212° und Kp_{10}: 212—217°.

Hydrochinon-O.O-di-α-isobuttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **33**, 1690). — Tafeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser und heißem Äther, löslich in Eisessig.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Alkohol auf dem Wasserbade (B., *B.* **33**, 1689). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Löslich in Äther und heißem Alkohol.

Hydrochinon-O.O-di-α-isovaleriansäure $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **33**, 1690). — Tafelförmige Krystalle (aus Äther). F: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform.

Diäthylester $C_{20}H_{30}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester in Alkohol auf dem Wasserbade (B., *B.* **33**, 1690). — Öl. Kp_{20}: 210—215°.

Hydrochinonäthylätherglykuronsäure, Chinäthonsäure $C_{14}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_9O_6$. Zur Zusammensetzung vgl. LEHMANN, *H.* **13**, 185. — *B.* Wird beim Verfüttern von Phenetol an Hunde im Harn ausgeschieden (KOSSEL, *H.* **4**, 296). — *Darst.* Man dampft den nach der Verfütterung von Phenetol gelassenen Harn der Versuchstiere ein, säuert mit Schwefelsäure stark an und schüttelt mit Essigester aus. Man gibt dann zu der abgehobenen Essigesterlösung einen Überschuß von kohlensaurem Barium, destilliert das Lösungsmittel ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtriert und dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein. Bei mehrtägigem Stehen krystallisieren die Doppelsalze des chinäthonsauren Bariums mit den Salzen der gepaarten Schwefelsäuren aus. Diese werden aus Wasser umkrystallisiert und in heißem Wasser gelöst. Man gibt zu der heißen wäßr. Lösung schwefelsaures Kalium, solange ein Niederschlag von Bariumsulfat entsteht, filtriert vom Bariumsulfat ab, dampft das Filtrat ein und kocht den Rückstand mit starkem Alkohol aus. Aus der heiß filtrierten alkoh. Lösung scheidet sich beim Erkalten das chinäthonsaure Kalium aus (L., *H.* **13**, 181). — Krystalle (aus Wasser). F: 146° (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (K., *H.* **4**, 297). Linksdrehend (K., *H.* **4**, 297). — Gibt bei der Oxydation, z. B. mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon (K.; L.). Erwärmt man eine alkal. Lösung der Chinäthonsäure mit $CuSO_4$, so tritt keine Reduktion ein (K.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydrochinonmonoäthyläther (L.; vgl. K.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 140° Hydrochinon (K.). — $KC_{14}H_{17}O_8$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Ist sehr hygroskopisch (L.). — $KC_{14}H_{17}O_8 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin (SCHEIBE, *H.* **13**, 183). Ist nicht hygroskopisch (L.). — $AgC_{14}H_{17}O_8 + H_2O$ (L.). Nadeln (K.). — Bariumsalz. Amorpher Niederschlag. Krystallisiert aus Wasser bisweilen in Nadeln (K.). — Doppelsalz aus chinäthonsaurem Barium und phenolschwefelsaurem Barium $Ba(C_6H_5O_4S)(C_{14}H_{17}O_8) + H_2O$ (bei 110°). Krystalle (aus Wasser) (K., *H.* **7**, 293, 295). — Doppelsalz aus chinäthonsaurem Barium und kresolschwefelsaurem Barium $Ba(C_7H_7O_4S)(C_{14}H_{17}O_8) + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (K., *H.* **7**, 294).

Schwefelsäure-mono-[4-oxy-phenyl]-ester, 4-Oxy-phenylschwefelsäure, Hydrochinonmonoschwefelsäure $C_6H_6O_5S = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Hydrochinonkalium und Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* **11**, 1913). Das Kaliumsalz entsteht durch Oxydation von Phenol mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 126). — $KC_6H_5O_5S$. Tafeln (aus Alkohol) (BAU.). Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **1**, 585; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 345). — $KC_6H_5O_5S + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Hydrochinon.

Schwefelsäure-äthylester-[4-methoxy-phenyl]-ester, 4-Methoxy-phenylschwefelsäure-äthylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylschwefel-

säurechlorid und Hydrochinonmonomethyläther (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1112). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 36°.

p-Phenylendiphosphorigsäure-tetrachlorid, Hydrochinondiphosphorigsäure-tetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4P_2 = C_6H_4(O\cdot PCl_2)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 25 g Hydrochinon mit 250 g PCl_3 (KNAUER, *B.* **27**, 2568). — Krystallinisch. F: 65°. Kp_{65}: 200°. — Wird von Wasser sofort in Hydrochinon, HCl und H_3PO_3 zerlegt.

Phosphorsäure-tris-[4-oxy-phenyl]-ester, Tris-[4-oxy-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{15}O_7P = (HO\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$. *B.* Man erhitzt Hydrochinon mit überschüssigem PCl_5 und zerlegt das Produkt durch Wasser (SECRETANT, *Bl.* [3] **15**, 361). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 149°. Unlöslich in Ligroin, CS_2 und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

p-Phenylendiphosphorsäure, Hydrochinondiphosphorsäure $C_6H_8O_8P_2 = C_6H_4[O\cdot PO(OH)_2]_2$. *B.* Man erhitzt Hydrochinon mit P_2O_5 und behandelt das Produkt mit Wasser (GENVRESSE, *C. r.* **127**, 523). — Hygroskopische Krystalle. F: 168—169°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol.

Tetraäthylester $C_{14}H_{24}O_8P_2 = C_6H_4[O\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus dem Tetrachlorid (s. u.) durch absol. Alkohol (KNAUER, *B.* **27**, 2568). — Dickes gelbes Öl. Löslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Hydrochinondiäthyläther.

Tetrachlorid $C_6H_4O_4Cl_4P_2 = C_6H_4(O\cdot POCl_2)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 40 g Hydrochinon mit 160 g $POCl_3$ (K., *B.* **27**, 2568). — Krystallmasse. F: 123°. Kp_{70}: 270°. — Wird von kaltem Wasser langsam in Hydrochinon, HCl und H_3PO_4 zerlegt. Gibt mit absol. Alkohol den Tetraäthylester (s. o.).

Substitutionsprodukte des Hydrochinons.

Chlorhydrochinon $C_6H_5O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Beim Übergießen von Chinon mit konz. Salzsäure (WÖHLER, *A.* **51**, 155). Aus Chlorchinon durch schweflige Säure (STÄDELER, *A.* **69**, 307). — *Darst.* Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in eine nicht zu konz. Lösung von Chinon in wasserfreiem Chloroform, bis der zuerst gefällte braune Niederschlag weiß geworden ist, trocknet den Niederschlag im Exsiccator über Paraffin und Kaliumhydroxyd und krystallisiert ihn aus $CHCl_3$ um (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 138; vgl. CLARK, *Am.* **14**, 571). — Blättchen (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **210**, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 97). F: 103—104° (H. SCHULZ, *B.* **15**, 654), 106°; siedet fast unzersetzt bei 263° (L., G. SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.), sehr wenig in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in heißem (L., G. SCH.). Erstarrungspunkte von Gemischen aus Chlorhydrochinon und Bromhydrochinon: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 596. Molekulare Verbrennungswärme: 647,6 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 488). — Gibt bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verd. Schwefelsäure Chlorchinon (L., G. SCH.). Liefert mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 130—135° neben dem Phthalein des Chlorhydrochinons ein chloriertes Chinizarin. [Rote Nadeln (aus Benzol). Unlöslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol] (L., G. SCH.). — Verwendung als photographischer Entwickler: Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 111798; *C.* **1900** II, 605.

Monoacetat $C_8H_7O_3Cl = (HO)^4C_6H_3Cl^2(O\cdot CO\cdot CH_3)^1$ oder $(HO)^1C_6H_3Cl^2(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$. *B.* Aus Chinon und Acetylchlorid (CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **102**, 1072). — Nadeln oder Prismen. F: 62°.

Diacetat $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Chlorhydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 140). Aus 1 Mol.-Gew. Chlorhydrochinon und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid (SCHEID, *A.* **218**, 216). Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chinon in eine Lösung von 1,2 Mol.-Gew. Chlorzink in 2,5 Mol.-Gew. Acetanhydrid und gelindes Erwärmen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 344). Beim Erwärmen von Chinon mit Acetylchlorid, neben 2.5-Dichlor-hydrochinon-diacetat (H. SCHULZ, *B.* **15**, 654; SCHEID, *A.* **218**, 213). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). Triklin (SCHWEBEL, *A.* **210**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 97). F: 71—72° (T., W.), 72° (L., G. SCHULTZ; H. SCHULZ), 99° (SCHEID). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Alkohol (L., G. SCHULTZ). Erstarrungspunkte von Gemischen aus Chlorhydrochinondiacetat und Bromhydrochinondiacetat: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 597.

2.3-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von SO_2Cl_2 auf eine äther. Hydrochinonlösung (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 377). Entsteht neben 2.5-Dichlor-hydrochinon beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Chlorchinon (P., G., *G.* **24** II, 394). Durch Einleiten von SO_2 in ein eiskaltes Gemisch aus 1 g Chinondichlorid $OC\langle{}^{CHCl\cdot CHCl}_{CH=\!=CH}\rangle CO$ (Syst. No. 668)

und 150 ccm Wasser (P., G., *G.* **24** II, 388). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Sublimierbar. Unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in Alkohol usw. — Liefert mit Braunstein und verd. Schwefelsäure 2.3-Dichlor-chinon.

2.5-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2$ = $HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Chlorchinon mit konz. Salzsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chlorchinon in Chloroform (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 148). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-chinon mit wäßr. schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* **69**, 312). — Nadeln (aus siedendem Wasser) (ST.; KRAFFT, *B.* **10**, 800; L., G. SCH.). Krystallisiert aus Aceton in monoklinen Prismen, D^{24}: 1,815 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 385; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 98); aus Benzol in rhombischen Tafeln, D: 1,824 (FELS, *Z. Kr.* **37**, 481; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 98). 2.5-Dichlor-hydrochinon schmilzt bei 166° (L., G. SCH.), 170° (FELS, *Z. Kr.* **37**, 481), 172° (K.). Sublimiert in Nadeln (ST.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und warmer Essigsäure, leicht in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser (ST.). — Wird von verd. Salpetersäure zu 2.5-Dichlor-chinon oxydiert (L., G. SCH.).

Diacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 148). Beim Erwärmen von Chinon oder Chlorchinon mit Acetylchlorid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 653). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **210**, 149; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 99). F: 141° (L., G. SCHULTZ). Unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht löslich in Äther und in siedendem Alkohol (L., G. SCHULTZ).

2.6-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2$ = $HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von schwefliger Säure auf 2.6-Dichlor-chinon (FAUST, *A.* **149**, 155). Aus 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd in n-Kalilauge mit H_2O_2 (DAKIN, *Am.* **42**, 490). — Blätter (aus wäßr. Alkohol); Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 157—158° (F.), 163—164° (D.), 164° (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 481). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 615,7 Cal., bei konstantem Volum: 615,9 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 493). — Gibt beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung 2.6-Dichlor-chinon (D.).

Diacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LING, *Soc.* **61**, 560). — Nadeln und Prismen (aus wäßr. Alkohol). LEVY (*B.* **16**, 1445) fand den Schmelzpunkt 86,5°, KEHRMANN, TIESLER (*J. pr.* [2] **40**, 481) fanden 98°; nach LING (*Soc.* **61**, 560) schmilzt das Diacetat bei schnellem Erhitzen bei 85—86°, bei langsamem Erhitzen bei 111—113° und erstarrt wieder gegen 66°.

x.x-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B.* **11**, 1034). — Nadeln (durch Sublimation) (H.); Prismen (aus Alkohol) (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **22** II, 59). F: 126° (H.), 131° (C., S.). Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol und Äther (H.).

x.x-Dichlor-hydrochinon-diisobutyläther $C_{14}H_{20}O_2Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Chlorieren von Hydrochinondiisobutyläther in Eisessig unter Kühlung (SCHUBERT, *M.* **3**, 682). — Blättchen. Wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in Alkohol und Äther.

Trichlorhydrochinon $C_6H_3O_2Cl_3$ = $HO \cdot C_6HCl_3 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B.* **10**, 797; CARIUS, *A.* **142**, 129). Beim Stehen von Chlorchinon-dichlorid (Syst. No. 668) oder von Chinontetrachlorid (Syst. No. 667) mit einer gesättigten wäßr. Lösung von SO_2 (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 389). Neben Tetrachlorhydrochinon beim Kochen von 2.5- oder 2.6-Dichlor-chinon mit Salzsäure (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 153). Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure in wäßr. Lösung (STÄDELER, *A.* **69**, 321; GRAEBE, *A.* **146**, 9; **263**, 28; vgl. STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 214). — Glänzende prismatische Krystalle (aus Wasser), die an der Luft rasch trübe werden (GR., *A.* **146**, 25). Durchsichtige Prismen mit 1 Mol. Essigsäure (aus Eisessig), die an der Luft unter Verlust der Essigsäure trübe werden (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 497). Trichlorhydrochinon schmilzt bei 134° (GR., *A.* **146**, 26), 138° (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4017). Sublimiert in Blättchen (STÄ., *A.* **69**, 322). Löslich in 160 Tln. Wasser von 15° (STE., *A. Spl.* **6**, 218). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (GR., *A.* **146**, 26). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 594,5 Cal., bei konstantem Volum: 595,0 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 497). — Alkal. Lösungen des Trichlorhydrochinons färben sich an der Luft erst grün, dann rot und schließlich braun (STÄ., *A.* **69**, 323). Überläßt man die alkal., beim Stehen oder Kochen an der Luft braunrot gewordene Lösung längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das Salz der Chloranilsäure (Syst. No. 798) aus (GR., *A.* **146**, 27). Trichlorhydrochinon wird durch Oxydationsmittel (HNO_3) in Trichlorchinon übergeführt (STÄ., *A.* **69**, 322; GR., *A.* **146**, 27). Zuweilen bildet sich, besonders in der Kälte und bei einer unzureichenden Menge Salpetersäure, ein Chinhydron (GR., *A.* **146**, 27). Wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung nur wenig

verändert (GR., A. **146**, 30). Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 Penta- und Hexachlorbenzol (GR., A. **146**, 29). — $PbC_6HO_2Cl_3$. Niederschlag. Löslich in Essigsäure (GR., A. **146**, 28).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_2Cl_3 = C_6HCl_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorhydrochinon mit C_2H_5I und KOH in geschlossenem Rohr (GRAEBE, A. **146**, 27). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68,5°.

Diacetat $C_{10}H_7O_4Cl_3 = C_6HCl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Trichlorhydrochinon mit Acetylchlorid (GRAEBE, A. **146**, 28). — Nadeln (durch Sublimation). F: 153°.

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Trichlorchinon mit konz. Salzsäure (LEVY, G. SCHULTZ, A. **210**, 154; GRAEBE, A. **263**, 21). Bei der Reduktion von Tetrachlorchinon durch schweflige Säure (STÄDELER, A. **69**, 327; vgl. GR., A. **146**, 9; **263**, 28; STENHOUSE, A. *Spl.* **6**, 213). Bei längerem Kochen von Tetrachlorchinon mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (L., G. SCH., A. **210**, 155). Beim Digerieren von Tetrachlorchinon mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor (STEN., A. *Spl.* **6**, 213). Beim Erwärmen von Tetrachlorchinon mit einer alkoh. Hydrazinlösung in Form des Hydrazinsalzes (PURGOTTI, G. **24** I, 582). Beim Erwärmen von Tetrachlorchinon mit Zinnchlorürlösung (L., G. SCH., A. **210**, 155; BOUVEAULT, A. ch. [8] **13**, 144). Aus p-Nitranilin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, in geringer Ausbeute (KÖNIG, J. pr. [2] **70**, 35). Beim Erhitzen des aus p-Nitranilin, Pyridin und Bromcyan entstehenden Farbstoffes $C_{17}H_{15}O_4N_4Br$ (Syst. No. 1671) mit konz. Salzsäure auf 180° (KÖ., J. pr. [2] **70**, 32). — *Darst.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trichlorchinon in Essigsäure (NIEMEYER, A. **228**, 324). Man erhitzt 10 g Tetrachlorchinon mit 15 ccm Wasser, 1 g rotem Phosphor und 3 ccm 50%-iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (GR., A. **263**, 29). Man sättigt in Zwischenräumen von 24 Stdn. 2—3 mal eine wäßr. Suspension von Tetrachlorchinon mit SO_2 unter Vermeidung von Temperatursteigerung, laugt die Krystallmasse mit siedendem Wasser und siedendem Benzol aus und krystallisiert den Rückstand aus Essigsäure um (BOUVEAULT, C. r. **129**, 55). Durch Reduktion von Tetrachlorchinon mit Hydroxylamin (V., A. ch. [7] **21**, 500). — Säulen (aus Benzol) (LEVY, G. SCHULTZ, A. **210**, 154). Monoklin prismatisch (FOCK, A. **210**, 155; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 99). Krystallisiert aus heißem Eisessig in essigsäurehaltigen Nadeln, die beim Stehen an der Luft die Essigsäure abgehen (KÖNIG, J. pr. [2] **70**, 33; BOUVEAULT, A. ch. [8] **13**, 144). F: 232° (SUTKOWSKI, B. **19**, 2316), 236° (KÖ., J. pr. [2] **70**, 33). Sublimiert beim Erhitzen im Luftstrome in Nadeln unter teilweiser Zersetzung (STÄDELER, A. **69**, 328). Unlöslich in Wasser (STÄ.), fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol (STEN.), leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Eisessig (STÄ.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 566,1 Cal., bei konstantem Druck: 564,3 Cal. (VALEUR, A. ch. [7] **21**, 503). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag (STÄ.). — Tetrachlorhydrochinon löst sich in wäßr. Kalilauge ohne Färbung. Die Lösung bleibt bei Luftabschluß unverändert, färbt sich bei Luftzutritt rasch rotbraun und scheidet nach längerem Stehen chloranilsaures Kalium $K_2C_6O_4Cl_2$ aus (GRAEBE, A. **146**, 18; vgl. STÄ.; STENHOUSE, A. *Spl.* **6**, 214). Reduziert Silbernitrat in wäßr.-alkoh. (STÄ.), sowie in ammoniakalischer (KÖ.) Lösung. Tetrachlorhydrochinon wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht in Tetrachlorchinon übergeführt (vgl. GR., A. **146**, 11; STEN.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 Perchlorbenzol (GR., A. **146**, 21). Beim Erwärmen von Tetrachlorhydrochinon mit Trichlorchinon und etwas Wasser auf 100° tritt wechselseitige Umsetzung zu Tetrachlorchinon und Trichlorhydrochinon ein (GR., A. **263**, 21, 22; vgl. KEHRMANN, B. **31**, 979; **33**, 3066). — $C_6H_2O_2Cl_4 + N_2H_4$. *B.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Hydrazin (PURGOTTI, G. **24** I, 584). Vgl. ferner die Bildung von Tetrachlorhydrochinon. Nadeln. F: 183° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter Bildung von Tetrachlorhydrochinon.

Dimethyläther $C_8H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, B. **11**, 1035). — Nadeln. F: 164° (CIAMICIAN, SILBER, G. **22** II, 60). Leicht löslich in Eisessig und in heißem Alkohol, weniger in Äther (H.). Sublimiert unzersetzt (H.).

Methyläthyläther $C_9H_8O_2Cl_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinonmethyläthyläther (FIALA, M. **6**, 912). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Sublimierbar. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Tetrachlorhydrochinon, KOH, Äthyljodid und Alkohol bei 130—140° (GRAEBE, A. **146**, 19). — Nadeln. F: 112°. Sublimiert unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und Äther. Löst sich unzersetzt in kalter rauchender Salpetersäure. Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert.

Diisobutyläther $C_{14}H_{18}O_2Cl_4 = C_6Cl_4[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther (SCHUBERT, M. **3**, 682). — Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Tetrachlorhydrochinon-chlormethyläther-acetat $C_9H_5O_3Cl_5 = CH_2Cl\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 101. — *B.* Durch Erhitzen des aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brommethyl-chinol erhältlichen Oxyds $OC\langle{CCl:CCl \atop CCl:CCl}\rangle C\langle{O \atop CH_2}$ (Syst. No. 2462) mit Acetylchlorid auf 100° (Z., WIEDERHOLD, *A.* **320**, 198). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 106—108°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther (Z., W.).

Tetrachlorhydrochinon-brommethyläther-acetat $C_9H_5O_3Cl_4Br = CH_2Br\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Z., B., *A.* **343**, 101. — *B.* Durch Erhitzen des Oxydes $OC\langle{CCl:CCl \atop CCl:CCl}\rangle C\langle{O \atop CH_2}$ mit Acetylbromid auf 100° (Z., W., *A.* **320**, 197). — Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). F: 105°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer in Benzin (Z., W.).

Tetrachlorhydrochinon-diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Acetylchlorid (GRAEBE, *A.* **146**, 20). Aus Trichlorchinon oder aus Tetrachlorchinon und Acetylchlorid bei 160—180° (GR., *A.* **146**, 13, 23). — Nadeln (durch Sublimation). F: 245°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Äther. — Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Chloranil.

Tetrachlorhydrochinon-dipropionat $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Tetrachlorhydrochinon mit Propionylchlorid (BOUVEAULT, *C. r.* **129**, 55). — Krystalle. F: 160°.

Tetrachlorhydrochinon-dibutyrat $C_{14}H_{14}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Tetrachlorhydrochinon mit Butyrylchlorid (B., *C. r.* **129**, 55). — Krystalle. F: 137°.

Tetrachlorhydrochinon-dicaprylat $C_{22}H_{30}O_4Cl_4 = C_6Cl_4[O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Caprylsäurechlorid und Tetrachlorhydrochinon bei 150° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1120). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 74°.

Tetrachlorhydrochinon-dilaurinat $C_{30}H_{46}O_4Cl_4 = C_6Cl_4[O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Laurinsäurechlorid und Tetrachlorhydrochinon (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1123). — Krystalle (aus Äther). F: 83—84°.

Tetrachlorhydrochinon-mono-dimethylvinylacetat $C_{12}H_{10}O_3Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Neben Tetrachlorhydrochinon-bis-dimethylvinylacetat (s. u.) beim Kochen von Tetrachlorhydrochinon mit Dimethylvinylessigsäurechlorid (Bd. II, S. **442**) (BOUVEAULT, *C. r.* **129**, 54, 56; *Bl.* [3] **21**, 1065). — Krystalle. F: 132°.

Tetrachlorhydrochinon-bis-dimethylvinylacetat $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = C_6Cl_4[O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH_2]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle. F: 133—134° (BOUVEAULT, *C. r.* **129**, 56; *Bl.* [3] **21**, 1065).

Bromhydrochinon $C_6H_5O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus Chinon und konz. Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* **12**, 1504; SARAUW, *A.* **209**, 99). Bei der Oxydation von 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd in n-Natronlauge mit H_2O_2 (DAKIN, *Am.* **42**, 491). — *Darst.* Man trägt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform in eine Lösung von Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Tln. Äther und 1 Tl. Chloroform langsam ein, verdunstet die Lösung und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus Ligroin um (SARAUW, *A.* **209**, 105). — Blättchen (aus Petroläther). F: 110—111° (S.), 113—115° (D.). Sublimiert in Blättchen (S.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroin und Chloroform (S.). Erstarrungspunkte von Gemischen aus Bromhydrochinon und Chlorhydrochinon: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 596. — Wird von Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydiert (S.). Verwendung als photographischer Entwickler: Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 111798; *C.* **1900** II, 605.

Dimethyläther $C_8H_9O_2Br = C_6H_3Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zutropfen einer Lösung von 12 g Brom in etwas Eisessig zu einer Lösung von 12 g Hydrochinondimethyläther in 40 g Eisessig (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3250). — Öl. Kp: 262—263° (korr.). D^{15}: 1,445. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Diacetat $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_3Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bromhydrochinon mit Essigsäureanhydrid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 655). Beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid, neben 2.5-Dibrom-hydrochinon-diacetat (H. SCH.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und warmem Ligroin. Erstarrungspunkte von Gemischen aus Bromhydrochinon-diacetat und Chlorhydrochinon-diacetat: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 597.

5-Chlor-2-brom-hydrochinon $C_6H_4O_2ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot OH$. *B.* Durch Verseifen seines aus Chlorchinon und Acetylbromid erhältlichen Diacetats (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (H. SCHULZ, *B.* **15**, 656). Beim Erwärmen von Chlorchinon mit konz. Bromwasserstoffsäure (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 160). — Nadeln. F: 171—172°; leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in heißem Wasser, schwer in kaltem Ligroin (H. SCHULZ). — Liefert bei der Oxydation 5-Chlor-2-brom-chinon (L., G. SCH.; H. SCH.).

Diacetat $C_{10}H_8O_4ClBr = C_6H_2ClBr(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorchinon und Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 656). — Nadeln (aus Petroläther). F: 145—146°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heißem Eisessig.

6-Chlor-2-brom-hydrochinon $C_6H_4O_2ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-chinon und SO_2 (LING, *Soc.* **61**, 562). — F: 154—155°.

3.5-Dichlor-2-brom-hydrochinon $C_6H_3O_2Cl_2Br = HO \cdot C_6HCl_2Br \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-brom-chinon und SO_2 (LING, *Soc.* **61**, 567). Beim Kochen von 2.6-Dichlor-chinon mit rauchender Bromwasserstoffsäure, neben 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (LING). Bei mehrtdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. 2.6-Dichlor-hydrochinon in der 20-fachen Menge CS_2 mit 1 Mol.-Gew. Brom (L.). — Nadeln. F: 135°.

Diacetat $C_{10}H_7O_4Cl_2Br = C_6HCl_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2-brom-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LING, *Soc.* **61**, 567). — Nadeln (aus Benzol). F: 173—174°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Benzol.

3.6-Dichlor-2-brom-hydrochinon $C_6H_3O_2Cl_2Br = HO \cdot C_6HCl_2Br \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-brom-chinon und SO_2 (LING, *Soc.* **61**, 565). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser); wird bei 70° wasserfrei. Wasserfreie Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt wasserfrei bei 133,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem $CHCl_3$ und CS_2.

Diacetat $C_{10}H_7O_4Cl_2Br = C_6HCl_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 3.6-Dichlor-2-brom-hydrochinons mit Essigsäureanhydrid (LING, *Soc.* **61**, 565). — Nadeln (aus Ligroin). F: 158—159°.

Trichlorbromhydrochinon $C_6H_2O_2Cl_3Br = HO \cdot C_6Cl_3Br \cdot OH$. *B.* Beim Digerieren von Trichlorbromchinon mit Jodwasserstoffsäure und weißem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 219). Beim Behandeln von Trichlorchinon mit konz. Bromwasserstoffsäure (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 161). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **210**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 101). F: 229° (LE., G. SCH.), 230—231° (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 593). Leicht löslich in $CHCl_3$ und verd. Alkohol (LE., G. SCH.).

Diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_3Br = C_6Cl_3Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 261—262° (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 593).

2.5-Dibrom-hydrochinon $C_6H_4O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von 3 Tln. Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heiße Lösung von 1 Tl. Hydrochinon in Eisessig (BENEDIKT, *M.* **1**, 345). Aus Chinon und Brom in Eisessig unter Kühlung, neben Chinondibromid $OC\!<\!\begin{matrix}CHBr \cdot CHBr\\ CH{=\!=\!=}CH\end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 668) (SARAUW, *A.* **209**, 109). Aus Chinon und Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°), neben Bromhydrochinon (S., *A.* **209**, 99; vgl. WICHELHAUS, *B.* **12**, 1504). Aus Bromchinon und konz. Bromwasserstoffsäure (S., *A.* **209**, 108). Bei höherem Erhitzen von geschmolzenem Chinondibromid (NEF, *Am.* **12**, 484; *J. pr.* [2] **42**, 184). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, etwas weniger in Ligroin, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (S., *A.* **209**, 109). — Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert (S., *A.* **209**, 109). Liefert in wäßr. Lösung beim Behandeln mit Bromwasser (B.) oder mit $FeCl_3$ (S., *A.* **209**, 112) 2.5-Dibrom-chinon.

Diacetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-hydrochinon und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (H. SCHULZ, *B.* **15**, 655). Neben Bromhydrochinondiacetat beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid (H. SCH.). Aus Chinondibromid durch Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 57). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 161° (H. SCH.), 161—162° (TH., G.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Ligroin, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$ und warmem Eisessig (H. SCH.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zu 2.5-Dibrom-hydrochinon verseift (H. SCH.).

2.6-Dibrom-hydrochinon $C_6H_4O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-chinon und SO_2 (LING, *Soc.* **61**, 562). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd in n-Natronlauge mit H_2O_2 (DAKIN, *Am.* **42**, 491). — Blättchen (aus Wasser). F: 163—164° (L.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig (L.). — Gibt bei der Oxydation 2.6-Dibrom-chinon (L.).

x.x-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN, *B.* **11**, 1036). — Nadeln. F: 142°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol und Äther.

x.x-Dibrom-hydrochinon-methyläthyläther $C_9H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Hydrochinonmethyläthyläther und Brom (FIALA, *M.* **6**, 913). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig, schwer in Alkohol.

x.x-Dibrom-hydrochinon-diisobutyläther $C_{14}H_{20}O_2Br_2 = C_6H_2Br_2[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man trägt Brom in eine essigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther ein und trennt den gebromten Äther vom gleichzeitig entstandenen Bromanil durch Lösen in Ligroin (SCHUBERT, *M.* **3**, 684). — Quadratische Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Äther, in heißem Eisessig und Alkohol.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-hydrochinon $C_6H_2O_2Cl_2Br_2 = HO\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LING, *Soc.* **61**, 570. — *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon durch konz. Zinnchlorürlösung (KRAUSE, *B.* **12**, 54; LEVY, *B.* **16**, 1447; **16**, 2368; vgl. HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2280), durch salzsaures Hydroxylamin und Natronlauge (H., SCH.) oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor (LING, *Soc.* **61**, 576). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Meßbare Krystalle werden aus alkoholhaltigem Chloroform erhalten (LEVY, *B.* **16**, 1448; **16**, 2369). Monoklin prismatisch (LIWEH, *B.* **16**, 2369; *Z. Kr.* **11**, 246; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 100, sowie ferner LEVY, *B.* **16**, 1448). F: 233,5° bezw. 234° (H., SCH.), 235° bis 236° (LING). Leicht löslich in Alkohol (K.).

Diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LEVY, *B.* **16**, 2369). — Nadeln (aus Eisessig); derbere Krystalle (aus Benzol). F: 268—269° (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2280), 269—270° (LEVY; LING, *Soc.* **61**, 576).

3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon $C_6H_2O_2Cl_2Br_2 = HO\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-brom-hydrochinon und Brom in CCl_4 auf dem Wasserbade (LING, *Soc.* **61**, 578). Bei der Reduktion des 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (L.). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 231—232°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon.

Diacetat $C_{10}H_6O_4Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LING, *Soc.* **61**, 580). — Nädelchen. F: 265—266°. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig.

Tribromhydrochinon $C_6H_3O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Neben Tetrabromhydrochinon aus 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig, aus 1 Mol.-Gew. Chinon und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig, sowie beim Kochen von 2.5-Dibrom-chinon mit konz. Bromwasserstoffsäure (SARAUW, *A.* **209**, 117). — Seideglänzende Nadeln (aus Chloroform), die beim Liegen an der Luft verwittern und Chloroform abgeben. F: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung von Tetrabromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroin. — Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydiert.

Chlortribromhydrochinon $C_6H_2O_2ClBr_3 = HO\cdot C_6ClBr_3\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Chlortribromchinon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (LING, *Soc.* **51**, 784) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (L., BAKER, *Soc.* **61**, 592). — Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **37**, 483; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 101). D: 2,715 (RIES bei FELS, *Z. Kr.* **37**, 483). F: 234° (L.), 239° (F.).

Diacetat $C_{10}H_6O_4ClBr_3 = C_6ClBr_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Chlortribromhydrochinon mit Essigsäureanhydrid (LING, *Soc.* **51**, 784). — Prismen (aus Benzol). F: 275° (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 592).

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 4 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (SARAUW, *A.* **209**, 125). Durch Einw. von Brom mit 1% Aluminium auf Hydrochinon (BODROUX, *C. r.* **126**, 1285). Aus 1 Mol.-Gew. Chinon mit 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (SA., *A.* **209**, 125). Neben wenig Tribromhydrochinon beim Kochen von Tribromchinon in Eisessig mit konz. Bromwasserstoffsäure (SA., *A.* **209**, 122). Beim Behandeln von Tetrabromchinon in Alkohol oder siedendem Wasser mit schwefliger

Säure (STENHOUSE, *A.* **91**, 310; *A. Spl.* **8**, 20). Beim Digerieren von Tetrabromchinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ST., *A. Spl.* **8**, 20). — *Darst.* Durch Kochen von Tetrabromchinon in Eisessigsuspension mit konz. Bromwasserstoffsäure (SA., *A.* **209**, 124). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 370; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 101). D^{21}: 3,023 (F.). F: 244° (SA.). Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (ST., *A.* **91**, 311). — Gibt in Eisessig mit $FeCl_3$ Tetrabromchinon (SA.).

Tetrabromhydrochinon-mono-brommethyläther $C_7H_3O_2Br_5 = HO\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen des aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-brommethyl-chinol erhältlichen Oxyds $OC\!\!<\!\!{CBr:CBr \atop CBr:CBr}\!\!>\!\!C\!\!<\!\!{O \atop CH_2}$ (Syst. No. 2462) mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 120). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150—160°.

Tetrabromhydrochinon-brommethyläther-acetat $C_9H_5O_3Br_5 = CH_2Br\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Tetrabromhydrochinon-mono-brommethyläthers (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (Z., B., *A.* **343**, 121). Durch kurzes Erwärmen des Oxyds $OC\!\!<\!\!{CBr:CBr \atop CBr:CBr}\!\!>\!\!C\!\!<\!\!{O \atop CH_2}$ mit Acetylbromid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (Z., B.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig.

Jodhydrochinon-dimethyläther $C_8H_9O_2I = C_6H_3I(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochinon-dimethyläther, Jod und HgO in Alkohol bei 50—60° (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4416). Man diazotiert Aminohydrochinon-dimethyläther in schwefelsaurer Lösung und gibt die Diazoniumsulfatlösung zu einer wäßr. Lösung von Kaliumjodid (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 69). — Schwach gelbes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. F: 23° (K., F.). Kp_{738}: 285° (geringe Zers.) (U., L.). — Färbt sich beim Stehen dunkelgrün (U., L.). Gibt beim Erwärmen mit Kupfer auf 215—260° 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenyl (U., L.). Gibt in Chloroform mit Chlor unter Kühlung ein x-Chlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid, das sich durch Natronlauge in die entsprechende Jodosoverbindung überführen läßt; diese liefert dann mit angesäuerter Kaliumjodidlösung den x-Chlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläther (K., F.). Gibt in Chloroform mit Chlor unter schwacher Kühlung, so daß die Temperatur auf etwa 30° steigen kann, Trichlorjodhydrochinon-dimethyläther (K., F.). Gibt mit Magnesium in Äther eine Organomagnesiumverbindung, die mit 2.5-Dimethoxy-benzophenon das 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol und bei der Einw. von CO_2 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon und 2.5-Dimethoxy-benzoesäure liefert (K., F., *B.* **41**, 4424).

x-Chlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2ClI = C_6H_2ClI(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man leitet in eine Chloroformlösung des Jodhydrochinon-dimethyläthers unter Kühlung Chlor ein, behandelt das dabei entstehende Chlor-dimethoxy-phenyljodidchlorid mit etwa 10 %iger Natronlauge und reduziert die so gebildeten Jodosoverbindungen mit angesäuerter Kaliumjodidlösung oder kocht sie mit Wasser (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4417). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in CS_2, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung entsteht x-Chlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid (s. u.).

x-Chlor-x-jodoso-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_3ClI = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Cl\cdot IO$. *B.* Aus seinem salzsauren Salz (s. u.) durch 10 %ige Natronlauge (K., F., *B.* **41**, 4418). — Weißes, anscheinend amorphes Pulver. Schmilzt unscharf bei 106° unter Zersetzung. — Wird durch HI zum x-Chlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläther reduziert. — Salzsaures Salz, x-Chlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2Cl\cdot ICl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung des x-Chlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläthers (K., F., *B.* **41**, 4417). Ziegelrotes Pulver. Schmilzt unscharf bei 45—50° unter Zersetzung. Löslich in kaltem Alkohol und den meisten Lösungsmitteln mit gelber Farbe; leicht löslich in Pyridin mit tiefgelber Farbe. Behält beim Aufbewahren zwischen Filtrierpapier in dünner Schicht ziemlich lange seine Farbe, entfärbt sich aber sehr bald beim Stehen im geschlossenen Gefäß unter Abgabe von HCl. Geht beim Erwärmen in Alkohol in x-Chlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläther über.

x.x-Dichlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_7O_2Cl_2I = C_6HCl_2I(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man läßt x-Chlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid (s. o.) einige Zeit im geschlossenen Gefäß stehen und krystallisiert das Zersetzungsprodukt wiederholt aus Alkohol um (K., F., *B.* **41**, 4418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Chloroform, CS_2, Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung das x.x-Dichlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid.

x.x-Dichlor-x-jodoso-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_7O_3Cl_2I = (CH_3\cdot O)_2C_6HCl_2\cdot IO$. *B.* Aus seinem salzsauren Salz (s. u.) durch 10%ige Natronlauge (K., F., *B.* **41**, 4419). — Weißes Pulver. F: ca. 70° (Zers.). — Salzsaures Salz, x.x-Dichlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid $(CH_3\cdot O)_2C_6HCl_2\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung des x.x-Dichlor-x-jod-hydrochinon-dimethyläthers (K., F., *B.* **41**, 4419). Citronengelbes Krystallpulver. Schmilzt bei ca. 130° zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in Chloroform, Benzol und Pyridin mit gelber Farbe. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Entfärbung in Trichlorjodhydrochinon-dimethyläther über.

Trichlorjodhydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_2Cl_3I = C_6Cl_3I(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Jodhydrochinondimethyläthers in Chloroform unter mäßiger Kühlung, so daß die Temperatur auf etwa 30° steigt (K., F., *B.* **41**, 4420). Beim Erwärmen des x.x-Dichlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorids auf dem Wasserbade (K., F., *B.* **41**, 4419). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Trichlorjodosohydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_3Cl_3I = (CH_3\cdot O)_2C_6Cl_3\cdot IO$. *B.* Aus seinem salzsauren Salz (s. u.) durch Natronlauge (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4420). — Amorphes Pulver. F: 120—125°. Färbt sich im Exsiccator gelblich. — Salzsaures Salz, 3.4.6-Trichlor-2.5-dimethoxy-phenyljodidchlorid. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung des Trichlorjodhydrochinon-dimethyläthers (K., F., *B.* **41**, 4420). Blaßgelbes krystallinisches Pulver. F: 125—130° (Zers.). Sehr wenig löslich in Ligroin, etwas mehr in Äther, reichlicher in Benzol, Chloroform, leicht in Pyridin.

2.6-Dijod-hydrochinon $C_6H_4O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dijod-chinon mit $SnCl_2$ und Salzsäure (SEIFERT, *J. pr.* [2] **28**, 438). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 144—145°.

x.x-Dijod-hydrochinon $C_6H_4O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von schwefliger Säure auf das in Wasser suspendierte x.x-Dijod-chinon (METZELER, *B.* **21**, 2555). — Nadeln (aus Wasser). F: 142,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol. — Wird durch Oxydationsmittel zu dem x.x-Dijod-chinon (F: 157—159°) oxydiert.

Diacetat $C_{10}H_8O_4I_2 = C_6H_2I_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des x.x-Dijod-hydrochinons (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (M., *B.* **21**, 2556). — Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in kaltem Benzol und Eisessig.

x.x-Dijod-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2I_2 = C_6H_2I_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Jodhydrochinon-dimethyläther aus Hydrochinondimethyläther, Jod und HgO in Alkohol bei 50—60° (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4416). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin, Äther, sehr wenig in Alkohol. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung Dimethoxyphenylen-bis-jodidchlorid.

x.x-Dijodoso-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_4I_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(IO)_2$. *B.* Aus seinem salzsauren Salz (s. u.) durch 10%ige Natronlauge (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4421). — Gelbliches Pulver. Löst sich in siedendem Alkohol unter Zersetzung. — Salzsaures Salz, Dimethoxy-phenylen-bis-jodidchlorid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(ICl_2)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung des x.x-Dijod-hydrochinon-dimethyläthers (K., F., *B.* **41**, 4421). Feurig orangegefärbtes krystallinisches Pulver. Schmilzt unscharf bei 50—60° unter Zersetzung. Kaum löslich in heißem Chloroform. — Wird bei längerem Aufbewahren zwischen Fließpapier gelbbraun. Zersetzt sich beim Stehen im geschlossenen Gefäß ziemlich rasch unter Entwicklung von HCl.

x.x-Dichlor-x.x-dijod-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_2Cl_2I_2 = C_6Cl_2I_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man läßt Dimethoxy-phenylen-bis-jodidchlorid (s. o.) einen Tag im geschlossenen Gefäß stehen und krystallisiert das Zersetzungsprodukt aus Alkohol um (K., F., *B.* **41**, 4422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol.

Nitrohydrochinon $C_6H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 35 g o-Nitro-phenol mit 50 g NaOH und 50 g Ammoniumpersulfat in $1^1/_2$ Liter Wasser; man säuert mit verd. Schwefelsäure an, verjagt freies Nitrophenol im Dampfstrome und zieht dann mit Äther aus (ELBS, *J. pr.* [2] **48**, 179). — Rote rhomboederähnliche Körner oder Pyramiden (aus Wasser). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Monomethyläther $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Hydrochinonmonomethyläther in äther. Lösung mit roter Salpetersäure (WESELSKY, BENE-

DIKT, *M.* **2**, 369). Neben Nitrohydrochinondimethyläther beim Erhitzen von Nitrohydrochinon mit CH_3I und methylalkohol. Kali im geschlossenen Rohr auf 100° (ELBS, *J. pr.* [2] **48**, 184). — Orangegelbe Nadeln. F: 83°; mit Wasserdämpfen flüchtig (W., B.).

Dimethyläther $C_8H_9O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man übergießt Hydrochinondimethyläther mit Wasser von 40—50°, fügt $^1/_{10}$—$^1/_8$ Vol. gewöhnliche Salpetersäure hinzu und schüttelt (HABERMANN, *B.* **11**, 1037). Man versetzt die Lösung von 1 Tl. Hydrochinondimethyläther in 4—5 Tln. Eisessig allmählich mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (D: 1,25) (MÜHLHÄUSER, *A.* **207**, 253; VERMEULEN, *R.* **25**, 27). Neben Nitrohydrochinonmonomethyläther beim Erhitzen von Nitrohydrochinon mit CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° (ELBS, *J. pr.* [2] **49**, 183). — Goldgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (HAB.). Erörterungen zur Erklärung der Farbe: KAUFFMANN, *B.* **39**, 1961, 4239; **41**, 4409; K., FRITZ, *B.* **39**, 4247; HANTZSCH, *B.* **40**, 1570; HAN., STAIGER, *B.* **41**, 1204. F: 71,5° (M.), 72—73° (V.). Erstarrungspunkt: 69,9° (V.). Kp_{13}: 169° (K., *B.* **39**, 4242). Sublimiert in mikroskopischen Nadeln (HAB.). D_4^{132} (vac): 1,1666 (V.). 0,14 g lösen sich in 1 Liter Wasser (K., F., *B.* **39**, 4244). Leicht löslich in heißem 50%igem Alkohol (HAB.). Über die Farbe der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. K., *B.* **39**, 4240; **41**, 4409; HAN., *B.* **40**, 1564; HAN., STAIGER, *B.* **41**, 1205. — Gibt mit Natriumamalgam in einer alkoh., mit etwas alkoh. Ammoniak versetzten Lösung oder mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol und 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-hydrazobenzol (BAESSLER, *B.* **17**, 2124). Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure: K., F., *B.* **39**, 4246. Wird beim Kochen mit Natronlauge sehr langsam unter Bildung eines Monomethyläthers verseift (K., *B.* **39**, 4239; K., F., *B.* **39**, 4244). — Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe (K., *B.* **39**, 4240; K., F., *B.* **39**, 4245).

Monoäthyläther $C_8H_9O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrochinonmonoäthyläther in äther. Lösung durch eine salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure oder durch rote rauchende Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 369, 370). — Hochgelbe Nadeln. F: 83°.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst Hydrochinondiäthyläther in 4—5 Tln. Eisessig und setzt allmählich ein gleiches Volumen Salpetersäure (D: 1,3) hinzu (NIETZKI, *A.* **215**, 146). — Goldgelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 49°. Fast unlöslich in Wasser; in jedem Verhältnis löslich in heißem Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge 2.5.2'.5'-Tetraäthoxy-azobenzol neben der entsprechenden Hydrazoverbindung.

Monobenzyläther $C_{13}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylnitroarbutin (s. bei Arbutin, Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 371). — Atlasglänzende gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—158°. — **Ammoniumsalz.** Zinnoberrote Blättchen.

Dibenzyläther $C_{20}H_{17}O_4N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei sehr gelindem Erwärmen von Hydrochinondibenzyläther mit konz. Salpetersäure (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 374). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83° (SCH., P.), 78° (COLSON, *Bl.* [3] **1**, 348). Löslich in 12 Tln. absol. Äther und in weniger als 8 Tln. kochendem Alkohol (C.).

Diacetat $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Nitrohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ELBS, *J. pr.* [2] **48**, 181). — Tafeln oder flache Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 86°.

Dipropionat $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_3(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Auflösen von Hydrochinondipropionat in rauchender Salpetersäure (HESSE, *A.* **200**, 247). — Blaßgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und starkem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Natronlauge rot.

x-Brom-x-nitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bromhydrochinon-dimethyläther in Essigsäure durch Salpetersäure (D: 1,4) (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3250). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 152—153°.

2.3-Dinitro-hydrochinon-monomethyläther $C_7H_6O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dinitro-4-amino-anisol (vgl. MELDOLA, EYRE, *Soc.* **91**, 989; BLANKSMA, *R.* **27**, 49) (Syst. No. 1852) mit Äthylnitrit (WENDER, *G.* **19**, 221). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 110°.

2.3-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Nitrieren von Hydrochinondimethyläther, neben 2.5-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1216; vgl. HABERMANN, *B.* **11**, 1037). — Krystalle (aus Essigester). F: 177°. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Lösungsmitteln: HANTZSCH, STAIGER, *B.* **41**, 1206.

2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1211. — *B.* Beim Eintragen eines Gemenges von 1 Tl. Hydrochinondiäthyläther und 5 Tln. Eisessig in das gleiche Volum Salpetersäure (D: 1,48), neben 2.5-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther (NIETZKI, *A.* **215**, 149). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 130° (N.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (N.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein leicht zersetzliches Diamin, das bei der Behandlung mit HNO_2 in ein Azimid übergeht (N.; N., R.).

2.5-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Nitrieren von Hydrochinondimethyläther, neben 2.3-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther (N., R., *B.* **23**, 1216; vgl. HABERMANN, *B.* **11**, 1037). — Krystalle (aus Essigester). F: 202°.

2.5-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1211, 1214. — *B.* s. bei 2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther. — Schwefelgelbe Nadeln. F: 176° (N., *A.* **215**, 150). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; in Alkohol weniger löslich als 2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther (N.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$, Salzsäure und Alkohol entsteht ein Diamin, welches bei der Oxydation mit $FeCl_3$ 2.5-Diäthoxy-chinon liefert (N., R.).

2.6-Dinitro-hydrochinon $C_6H_4O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. Zur Auffassung als 2.6-Dinitroverbindung vgl. NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1217. — *B.* Beim Auflösen von 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat (s. u.) in kalter verd. Natronlauge (NIETZKI, *B.* **11**, 470; *A.* **215**, 143). Beim Kochen von Dinitroarbutin (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (STRECKER, *A.* **118**, 293; vgl. N.). — Goldglänzende Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O (aus Wasser) (ST.; N.). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Bräunung bei 135° bis 136° (N.). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther (ST.; N.). 2.6-Dinitro-hydrochinon besitzt Säurecharakter und bildet zwei Reihen von Salzen, von welchen die primären dunkelgelbe, die sekundären violette Lösungen geben (N.). Die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen unter Ammoniakverlust purpurrot und hinterläßt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle (ST.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 3.6-Dinitro-2.5-dioxy-chinon (N.). Färbt die Haut intensiv carminrot (N.). — $BaC_6H_2O_6N_2$. Violettschwarze kupferglänzende Nadeln. In heißem Wasser äußerst schwer löslich (N.).

Diacetat $C_{10}H_8O_8N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinondiacetat in 5—6 Tln. kalter Salpetersäure (D: 1,5) (NIETZKI, *B.* **11**, 470; *A.* **215**, 143). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (HESSE, *A.* **200**, 245), 96° (N.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und starkem Alkohol (H.). Wird schon durch kalte verd. Natronlauge verseift; hierbei tritt zuerst eine rote Farbe auf, die rasch tief blauviolett wird (N.).

Dinitroarbutin $C_{12}H_{14}O_{11}N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. bei Arbutin, Syst. No. 4776.

x.x-Dinitro-hydrochinon-monomethyläther $C_7H_6O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther in Äther mit einer salpetrige Säure enthaltenden Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 369). — Trübgrünliche Nadeln. F: 102°. — Kaliumsalz. Lebhaft grünglänzende Nadeln (W., B.).

x.x-Dinitro-hydrochinon-monoäthyläther $C_8H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrochinonmonoäthyläther in Äther mit einer salpetrige Säure enthaltenden Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 369). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 71°.

x.x-Dinitro-hydrochinon-methyläthyläther $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von konz. Salpetersäure in eine Eisessiglösung von Hydrochinonmethyläthyläther (FIALA, *M.* **6**, 914). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Äther, Benzol und Ligroin.

x.x-Dinitro-hydrochinon-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{18}H_8O_{14}N_6 = C_6H_2(NO_2)_2[O\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Hydrochinon-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther und rauchender Salpetersäure (NIETZKI, SCHÜNDELEN, *B.* **24**, 3588). — Blättchen (aus Eisessig). F: 190°. — Gibt beim Kochen mit Anilin 2.4-Dinitro-diphenylamin.

x.x-Dinitro-hydrochinon-monobenzyläther $C_{13}H_{10}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Hydrochinonmonobenzyläther in kalt gehaltene, farblose, konz. Salpetersäure (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* **221**, 372). — Goldgelbe Nadeln. F: 137°. Löslich in Alkohol, Benzol und in kochendem Wasser. — $NH_4C_{13}H_9O_6N_2$. Blutrot. — $NH_4C_{13}H_9O_6N_2+NH_3$. Ziegelrot. Verliert an der Luft 1 Mol. Ammoniak.

Trinitrohydrochinon-dimethyläther $C_8H_7O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (HABERMANN, *B.* **11**, 1038). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (HAB.). Fast unlöslich in kaltem

Alkohol, ziemlich löslich in siedendem 80%igem Alkohol (HAB.). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Mitteln: HANTZSCH, STAIGER, *B.* **41**, 1206. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110—120° 3.5-Dinitro-2.4-diamino-1-methoxy-benzol (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* **25**, 282). Bei der Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol entsteht 3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (BLANKSMA, *R.* **24**, 317). Beim Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 3.5-Dinitro-2-anilino-hydrochinon-dimethyläther (B.).

Trinitrohydrochinon-diäthyläther $C_{10}H_{11}O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Hydrochinondiäthyläther oder Nitrohydrochinondiäthyläther oder 2.3- bezw. 2.5-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther (NIETZKI, *A.* **215**, 153). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von Nitrohydrochinondiäthyläther in ein gekühltes Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. starker Salpetersäure (N.). — Schwefelgelbe Nadeln, die sich am Lichte schnell orangegelb färben. F: 130° (N.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Äther und Benzol etwas leichter löslich als die Dinitrohydrochinondiäthyläther (N.). — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120° in 3.5-Dinitro-2.4-diamino-1-äthoxy-benzol (vgl. N., KURTENACKER, *B.* **25**, 282; BLANKSMA, *R.* **24**, 316) über (N., *A.* **215**, 153). Gibt beim Erhitzen mit Anilin 3.5-Dinitro-2-anilino-hydrochinondiäthyläther (vgl. N., KAUFMANN, *B.* **24**, 3824) neben Aminoazobenzol (N., *A.* **215**, 156).

Tetranitrohydrochinon-diisobutyläther $C_{14}H_{18}O_{10}N_4 = C_6(NO_2)_4[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther erst mit rauchender Salpetersäure und dann mit konz. Schwefelsäure (SCHUBERT, *M.* **3**, 686). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und heißem Eisessig.

Schwefelanaloga des Hydrochinons und ihre Derivate.

4-Oxy-1-sulfhydryl-benzol, 4-Oxy-thiophenol, p-Oxy-phenylmercaptan, Monothiohydrochinon $C_6H_6OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Man diazotiert salzsaures p-Aminophenol, setzt die Diazoniumchloridlösung mit einer wäßr., etwa 70° warmen Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium um und verseift das Reaktionsprodukt mit siedender alkoh. Kalilauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 192). Bei der Reduktion von 2.6-Dibrom-1-oxy-benzolsulfonsäure-(4)-chlorid mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3042 Anm. 2). — Intensiv riechende Krystallmasse. F: 29—30° (L.). Kp_{45}: 166—168° (L.). Löslich in Wasser (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (L.). — Erzeugt auf der Haut kleine Bläschen (L.). — $Pb(C_6H_5OS)_2$. Gelber Niederschlag (L.).

4-Methoxy-thiophenol, Monothiohydrochinon-O-methyläther $C_7H_8OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von p-Anisolsulfinsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1148). Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-anisols in Äther einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 837; *A. ch.* [8] **15**, 21). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 227° (G.), 227—229° (T.). Mit Wasserdämpfen flüchtig; D^{17}: 1,140 (T., *A. ch.* [8] **15**, 21, 22). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 532. n_α^{15}: 1,5806; n_D^{15}: 1,5872; n_β^{15}: 1,6033; n_α^{25}: 1,5759; n_D^{25}: 1,5822; n_β^{25}: 1,5986 (T., *A. ch.* [8] **15**, 59).

Monothiohydrochinondimethyläther, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-sulfid $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-thiophenol mit CH_3I und alkoh. Kalilauge bei 100° unter Druck (GATTERMANN, *B.* **32**, 1148). — Kp: 239—240°.

4-Äthoxy-thiophenol, Monothiohydrochinon-O-äthyläther $C_8H_{10}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von p-Phenetolsulfonsäurechlorid mit Zink und verd. Schwefelsäure (LAGAI, *B.* **25**, 1838). Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-phenetols in Äther einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 837; *A. ch.* [8] **15**, 21). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 232,5° (L.), 233—236° (T.), 238° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). Ist mit Wasserdampf flüchtig (L.). D^{17}: 1,107 (T.). — $ClHg \cdot C_8H_9OS$. Blättchen (aus Alkohol). F: 178° (L.).

Monothiohydrochinon-S-äthyläther, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid $C_8H_{10}OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bleimonothiohydrochinon mit 2 Mol.-Gew. C_2H_5I und Alkohol (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 195). — Krystallmasse. F: 40—41°. Kp: 282—287°. Wird durch Bleiessig nicht gefällt.

Monothiohydrochinondiäthyläther, Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{14}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-thiophenol mit C_2H_5I und alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 100° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). — Kp: 259—260°.

Monothiohydrochinon-S-phenyläther, 4-Oxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1¼ Mol.-Gew. Phenol mit 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf dem Wasserbade (HINSBERG, *B.* **36**, 109; Höchster Farbw., D. R. P. 147634;

C. **1904** I, 130). Zur Reinigung führt man das rohe 4-Oxy-diphenylsulfid in 4-Methoxy-diphenylsulfid (s. u.) über und verseift dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° (Hi.). — Dickes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar; schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser (Hi.).

Monothiohydrochinon-O-methyläther-S-phenyläther, 4-Methoxy-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophenolnatrium mit p-Jod-anisol in Gegenwart von Kupfer (Mauthner, *B.* **39**, 3595). Beim Kochen von 4-Oxy-diphenylsulfid mit methylalkoholischem Natriummethylat und CH_3I (Hinsberg, *B.* **38**, 110; Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). — Öl. Kp_{12}: 180—185° (Hi.), 188° (M.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (Hi.). — Liefert mit heißer konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade Diphenyldisulfid und CH_3I (Hi.).

Diphenyl-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{20}H_{20}O_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Phosphat entsteht, wenn man 10 g Diphenylsulfoxyd, 7 g Phenetol und 8—10 g P_2O_5 auf dem Wasserbad erwärmt und die Schmelze mit Wasser kocht (Smiles, Le Rossignol, *Soc.* **89**, 706). — Salze. Chlorid. Krystallinische hygroskopische Masse. — $2C_{20}H_{19}OS \cdot Cl + PtCl_4$. Platten. F: 229—230°.

Monothiohydrochinon-S-p-tolyläther, [4-Oxy-phenyl]-p-tolyl-sulfid $C_{13}H_{12}OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Phenol bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). — Gelbliches Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien.

Monothiohydrochinon-O-methyläther-S-benzyläther, [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{14}H_{14}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-anisols in Äther einwirken und setzt das Reaktionsprodukt mit Benzylchlorid um (Taboury, *Bl.* [3] **33**, 839). — Blättchen (aus Alkohol). F: 45—46°.

Monothiohydrochinon-O-äthyläther-S-benzyläther, [4-Äthoxy-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{15}H_{16}OS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-phenetols in Äther einwirken und setzt das Reaktionsprodukt mit Benzylbromid um (Taboury, *Bl.* [3] **33**, 839). — Blättchen (aus Alkohol). F: 43—44°.

Monothiohydrochinon-S-[4-oxy-phenyl]-äther, Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}O_2S = (HO \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Beim allmählichen Vermischen der stark abgekühlten, verd. Lösungen von Phenol und SCl_2 in CS_2 (Tassinari, *G.* 17, 83). Bei der Einw. von $SOCl_2$ auf Phenol (T., *G.* **20**, 362). Man diazotiert schwefelsaures 4.4'-Diamino-diphenylsulfid und zersetzt das Diazoniumsulfat mit Wasser (Krafft, *B.* **7**, 1165). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Negri, *G.* **20**, 363; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 33). F: 150° (T., *G.* **17**, 84), 151—151,5° (Kr., Schönherz, *B.* **22**, 821). Sublimiert unzersetzt beim Erhitzen im Vakuum auf 170—180°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in CS_2, sehr leicht in Alkohol und Äther (T., *G.* **17**, 84). — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft (T., *G.* 17, 84). Geht durch Oxydation in Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon über (T., *G.* **20**, 362).

Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfid, 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2S$. Zur Konstitution vgl. Mauthner, *B.* **39**, 3596. — *B.* Beim Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein erhitztes Gemisch aus 25 g Anisol und 20 g $SOCl_2$ (Loth, Michaelis, *B.* **27**, 2540). Beim Erwärmen des Natriumsalzes des 4-Methoxy-thiophenols mit p-Jod-anisol in Gegenwart von Kupfer (Ma.). — Blättchen (aus Benzol). F: 45—46° (Ma.), 46° (L., Mi.). Kp_{12}: 215° (Ma.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (L., Mi.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (Ma.).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid, 4.4'-Diäthoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{18}O_2S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Beim Eintragen von 12 g $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch von 25 g Phenetol und 20 g $SOCl_2$ (Loth, Michaelis, *B.* **27**, 2543). — Krystalle. F: 55°. Leicht löslich.

Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Dioxy-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_{10}O_3S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Aus Phenol in CS_2 mit Thionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 0° (Smiles, Bain, *Soc.* **91**, 1119). — Nadeln (aus Aceton). F: 195°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon. Liefert mit Salicylsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure die Verbindung $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot S(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot OH$ bezw. $OC\!<\!\!{}^{C_6H_3(OH)}_{O}\!\!>\!S(C_6H_4 \cdot OH)_2 + H_2O$ (Syst. No. 1105). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Phenol unter Bildung einer Sulfoninmverbindung verschwindet.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfoxyd $C_{14}H_{14}O_3S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Beim Leiten von Schwefeldioxyd in ein mit Eis gekühltes Gemisch von Anisol und $AlCl_3$ (Smiles, Le Rossignol, *Soc.* **93**, 755; Knoevenagel, Kenner, *B.* **41**, 3321). Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfid (s. o.) durch Zutröpfeln von Salpetersäure (D: 1,3)

unter Eiskühlung (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2542). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 93—94° (S., LE R.), 96° (L., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (L., M.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon (S., LE R.).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Diäthoxy-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_3S$ = $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Beim Leiten von Schwefeldioxyd in ein eisgekühltes Gemisch von Phenetol und $AlCl_3$ (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 756; KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3322). Beim Hinzufügen von 25 g Thionylchlorid zu einer eisgekühlten Lösung von 25 g $AlCl_3$ in 50 g Phenetol (S., LE R., *Soc.* **89**, 706). Aus äquimolekularen Mengen p-Äthoxybenzol-sulfinsäure und Phenetol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (S., LE R., *Soc.* **89**, 706). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid und Salpetersäure (D: 1,3) bei 0° (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2544). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid in Acetonlösung mittels überschüssigem wäßr. Wasserstoffsuperoxyd (GAZDAR, SMILES, *Soc.* **93**, 1835). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 115—116° (S., LE R., *Soc.* **89**, 706), 116° (L., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L., M.).

Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon, 4.4'-Dioxy-sulfobenzid $C_{12}H_{10}O_4S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit konz. Schwefelsäure (GLUTZ, *A.* **147**, 52). Bei der Oxydation von Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfid (TASSINARI, *G.* **20**, 362). Bei der Oxydation von Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (SMILES, BAIN, *Soc.* **91**, 1120). Durch Verseifen des Bis-[4-acetoxy-phenyl]-sulfons (S. 862) mit Kalilauge (TAS., *G.* **17**, 91). — *Darst.* Man erwärmt 2 Tle. Phenol und 1 Tl. rauchende Schwefelsäure im Ölbade 3—5 Stdn. auf 180—190°, trägt das noch warme Reaktionsgemisch in wenig Wasser ein, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert aus Wasser um (ANNAHEIM, *A.* **172**, 36). — Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich aus heißem Eisessig in meßbaren Krystallen aus (A., *B.* **9**, 1149). Rhombisch bipyramidal (A., *B.* **9**, 1149; NEGRI, *G.* **20**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 35). F: 239° (A., *A.* **172**, 38), 240—241° (TAS., *G.* **17**, 91). D^{15}: 1,3663 (A., *B.* **9**, 1149). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther, weniger in Benzol (G.). Löst sich leicht in Alkalien und beim Erwärmen in den Lösungen kohlensaurer Alkalien (G.). — Reduktionsmittel sind ohne Wirkung (G.). Gibt mit chlorsaurem Kalium und HCl Bis-[x.x-dichlor-4-oxy-phenyl]-sulfon (A., *A.* **172**, 38), mit Brom allein oder in Gegenwart von HgO Bis-[x.x-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfon (A., *A.* **172**, 41), mit Jod in Gegenwart von HgO Bis-[x.x-dijod-4-oxy-phenyl]-sulfon (A., *A.* **172**, 44). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2—1,3) Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon (G.; ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 641, 645). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° bis 190° entstehen Phenolsulfonsäure und Phenoldisulfonsäure, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180—190° neben diesen Säuren Phenoltrisulfonsäure (A., *A.* **172**, 32). — — $NH_4C_{12}H_9O_4S$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser; verliert beim Erwärmen das Ammoniak (G.). — $NaC_{12}H_9O_4S + H_2O$. Prismen (G.).

Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Anisol mit rauchender Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* **74**, 311). Beim Kochen von Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon mit CH_3I und alkoh. Kalilauge (ANNAHEIM, *A.* **172**, 46; SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 756). Aus 3 Mol.-Gew. Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfid in heißem Eisessig durch 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2542). Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfoxyd und $KMnO_4$ in Eisessiglösung (S., LE R., *Soc.* **93**, 755). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol) (A.); Nadeln (aus Alkohol + Äther) (L., M.). F: 120° (L., M.), 129° (S., LE R.), 130° (A.). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes in Blättchen (A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol (A.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° p-Anisolsulfonsäure (Syst. No. 1551) und Anisoldisulfonsäure (Syst. No. 1551) (A.).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Diäthoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon mit C_2H_5I und alkoh. Kalilauge (ANNAHEIM, *A.* **172**, 52). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid und $KMnO_4$ in Eisessig (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2544). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoxyd und $KMnO_4$ in Eisessig (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **89**, 707). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 159° (A., *A.* **172**, 52; L., M.), 163° (MICHAELIS, Privatmitteilung; S., LE R.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol (A.).

Bis-[4-isoamyloxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Diisoamyloxy-diphenylsulfon $C_{22}H_{30}O_4S$ = $(C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon, Isoamyljodid und einer Lösung von KOH in möglichst wenig Alkohol (A., *A.* **172**, 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Phenyl-bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{22}H_{24}O_3S = C_6H_5 \cdot S(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Sulfat entsteht aus Benzolsulfinsäure und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phenetol in Gegenwart von eiskalter konz. Schwefelsäure (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **89**,

705). — Chloroplatinat. $2C_{22}H_{23}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes krystallinisches Pulver. F: 135—137°. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

2 (?).4'.4''-Triäthoxy-triphenylsulfoniumchlorid $C_{24}H_{27}O_3ClS = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3SCl$. *B.* Entsteht bisweilen aus Thionylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$, neben Tris-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **89**, 705). — Dickes Öl. — $2C_{24}H_{27}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Epichlorhydrin + Alkohol). F: 117°.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenyl-sulfoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3S\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seiner Salze beim Leiten von Schwefeldioxyd in ein mit Eis gekühltes Gemisch von Anisol und $AlCl_3$ (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 755; KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3321), sowie aus Anisol und Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfoxyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KN., KE., *B.* **41**, 3321). — Chlorid. Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (S., LE R.). — $2C_{21}H_{21}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol und Epichlorhydrin). F: 213° (KN., KE.), 221° (S., LE R.).

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, 4.4'.4''-Triäthoxy-triphenylsulfoniumhydroxyd $C_{24}H_{28}O_4S = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3S\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seiner Salze: Beim Leiten von Schwefeldioxyd in ein eisgekühltes Gemisch von Phenetol und $AlCl_3$ (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 756; KNOEVENAGEL, KENNER, *B.* **41**, 3322); aus 2 Mol.-Gew. Thionylchlorid und 3 Mol.-Gew. Phenetol mit $AlCl_3$ unter Eiskühlung (S., LE R., *Soc.* **89**, 702); aus 4 g Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoxyd und 2 g Phenetol in Gegenwart von 6 ccm eisgekühlter konz. Schwefelsäure (S., LE R., *Soc.* **89**, 704); aus 3,4 g p-Äthoxy-benzolsulfinsäure und 4,5 g Phenetol in Gegenwart von 15 ccm eisgekühlter konz. Schwefelsäure (S., LE R., *Soc.* **89**, 704). — Stark alkalisch reagierende Lösungen der freien Base werden beim Hinzufügen von Ag_2O zu einer wäßr. oder alkoh. Lösung des Chlorids erhalten (S., LE R., *Soc.* **89**, 703). — Salze. $C_{24}H_{27}O_3S\cdot Cl$. Glasige Masse. Geht in Berührung mit Wasser in das Hydrat über (S., LE R., *Soc.* **89**, 703). — $C_{24}H_{27}O_3S\cdot Cl + 3(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Essigester). Verliert einen Teil des Krystallwassers bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei 110° wasserfrei (S., LE R.). — $2C_{24}H_{27}O_3S\cdot Cl + PtCl_4 + C_2H_6O$. Gelbe Blättchen (aus Epichlorhydrin + Alkohol). Der Schmelzpunkt des alkoholhaltigen Salzes wechselt mit der Art des Erhitzens (S., LE R.). Das Salz wird bei 110° alkoholfrei und schmilzt dann bei 203—204° (KN., KE.), 205—206° (S., LE R.).

4-Acetoxy-thiophenol, Monothiohydrochinon-O-acetat $C_8H_8O_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Diacetoxy-diphenyldisulfid (S. 854) mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei 45° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 195). — Flüssig. Kp: 275—280°. — $Pb(C_8H_7O_2S)_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Monothiohydrochinon-O-methyläther-S-acetat, Thioessigsäure-S-[4-methoxy-phenyl]-ester $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-anisols in Äther einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Acetylchlorid (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 838; *A. ch.* [8] **15**, 23, 24). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 163—166° (T., *Bl.* [3] **33**, 838; *A. ch.* [8] **15**, 28). D^0: 1,118; D^{12}: 1,178; D^{25}: 1,167 (T., *A. ch.* [8] **15**, 63). $n_\alpha^{14,5}$: 1,5692; $n_D^{14,5}$: 1,5753; $n_\beta^{14,5}$: 1,5910; $n_\alpha^{22,5}$: 1,5658; $n_D^{22,5}$: 1,5718; $n_\beta^{22,5}$: 1,5876 (T., *A. ch.* [8] **15**, 62).

Monothiohydrochinon-O-äthyläther-S-acetat, Thioessigsäure-S-[4-äthoxy-phenyl]-ester $C_{10}H_{12}O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-phenetols in Äther einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Acetylchlorid (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 838; *A. ch.* [8] **15**, 23, 24). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 41—42°.

Bis-[4-acetoxy-phenyl]-sulfid, 4.4'-Diacetoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **17**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92—94°.

Bis-[4-acetoxy-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Diacetoxy-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{14}O_5S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd und Acetylchlorid (SMILES, BAIN, *Soc.* **91**, 1120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°.

Bis-[4-acetoxy-phenyl]-sulfon, 4.4'-Diacetoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{14}O_6S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2\cdot SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 130° (GLUTZ, *A.* **147**, 57). Bei der Acetylierung des Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **17**, 90). Beim Eintragen von $KMnO_4$ in eine Eisessiglösung von Bis-[4-acetoxy-phenyl]-sulfid (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—165° (T.). — Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon (T.).

Monothiohydrochinondiacetat $C_{10}H_{10}O_3S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Monothiohydrochinon und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 120—130° (LEUCKART,

J. pr. [2] **41**, 196). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65,5—66°. — Geht bei der Verseifung mit verd. Natronlauge (unter Oxydation des zunächst entstehenden p-Oxy-phenylmercaptans) in das Bis-[4-oxy-phenyl]-disulfid über.

[4-Methoxy-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, [4-Methoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxim $C_9H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl-sulfon]-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und Natriumäthylat (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 626). — Nadeln. F: 152°. — $NaC_9H_7O_4N_2S$. Gelbes Pulver. — $AgC_9H_7O_4N_2S$. Gelbes Pulver. — $Pb(C_9H_7O_4N_2S)_2$. Gelblichweißes Pulver.

Methyläther $C_{10}H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Methoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 630). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°.

Benzyläther $C_{16}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Methoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Benzylchlorid in absol. Alkohol (T., L., *Ar.* **247**, 632). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102°.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril, [4-Äthoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxim $C_{10}H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Isoamylnitrit und Natriumäthylat (T., L., *Ar.* **247**, 626). — Nadeln. F: 147°. — $NaC_{10}H_9O_4N_2S$. Gelbes Pulver. — $AgC_{10}H_9O_4N_2S$. Gelbes Pulver. — $Pb(C_{10}H_9O_4N_2S)_2$. Gelblichweißes Pulver.

Methyläther $C_{11}H_{12}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Äthoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und CH_3I in absol. Alkohol (T., L., *Ar.* **247**, 630). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°.

Benzyläther $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Äthoxy-phenylsulfon]-cyanformaldoxims und Benzylchlorid in absol. Alkohol) (T., L., *Ar.* **247**, 632). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97°.

[4-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_9H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus p-methoxy-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloracetonitril (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 247). — Nadeln. F: 115° (T., V.). — Gibt mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat [4-Methoxy-phenylsulfon]-oximinoessigsäure-nitril (T., LUX, *Ar.* **247**, 625).

[4-Methoxy-phenylsulfon]-acetamidoxim $C_9H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 237, 247). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 116°.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril $C_{10}H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus p-äthoxy-benzolsulfinsaurem Natrium und Chloracetonitril (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **71**, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetamidoxim $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-[Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (T., V., *J. pr.* [2] **71**, 237, 247). — Krystallpulver. F: 175° (Zers.).

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther $C_{17}H_{20}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 130° (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 13).

N-Acetylderivat $C_{19}H_{22}O_5N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (TROEGER, LINDNER, *J. pr.* [2] **78**, 14).

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-diäthylessigsäure-nitril $C_{14}H_{19}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid auf dem Wasserbad (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

Bis-[4-oxy-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid $C_{12}H_{10}O_2S_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von Monothiohydrochinon mit $FeCl_3$-Lösung (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 196). Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von Monothiohydrochinon in alkoh. Ammoniak (L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 150—151°. Außerordentlich löslich in Alkohol und Äther. Unverändert löslich in verd. Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-disulfid, 4.4'-Dimethoxy-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-thiophenol mit Jod in Alkali (GATTERMANN, *B.* **32**, 1148). Durch Einw. von H_2O_2 auf das Kaliumsalz des 4-Methoxy-thiophenols (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 837). Neben 4-Methoxy-thiophenol durch Einw. von Schwefel auf p-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (T., *A. ch.* [8] **15**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 44—45° (G.).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-disulfid, 4.4'-Diäthoxy-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-thiophenol in Kalilauge durch Bromwasser (T., *A. ch.* [8] **15**, 48). Aus 4-Äthoxy-thiophenol in 10%iger Natronlauge durch Jod (G., *B.* **32**, 1148, 1149). Durch Einw. von H_2O_2 auf das Kaliumsalz des 4-Äthoxy-thiophenols (T., *Bl.* [3] **33**, 837; *A. ch.* [8] **15**, 47, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49° (G.).

Bis-[4-acetoxy-phenyl]-disulfid, 4.4'-Diacetoxy-diphenyldisulfid $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Bis-[4-oxy-phenyl]-disulfids mit Acetylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 196). — Blättchen (aus Alkohol). F: 88—89°.

[α-Carbäthoxy-acetonyl]-[4-methoxy-phenyl]-disulfoxyd („p-Anisolthiosulfonacetessigester") $C_{13}H_{16}O_6S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 2836, 4294. — *B.* Aus p-anisolthiosulfonsaurem Natrium (Syst. No. 1551) und α-Chlor-acetessigester in siedendem Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 390). — Braungelbes dickes Öl. — Gibt mit Phenylhydrazin in Äther die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot SO\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3]\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2055).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-disulfon, 4.4'-Diäthoxy-diphenyldisulfon $C_{16}H_{18}O_6S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$ in eine Eisessiglösung von p-Äthoxy-benzolsulfinsäure (HILDITCH, *Soc.* **93**, 1527). — Nadeln. F: 208° (Zers.).

3.5-Dichlor-4-oxy-1-sulfhydryl-benzol, 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylmercaptan, 3.5-Dichlor-1-thio-hydrochinon $C_6H_4OCl_2S = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SH$. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Zwischenbildung seines Disulfids 1.3.5.7-Tetrachlor-2.6-dioxy-thianthren $HO\cdot C_6HCl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C_6HCl_2\cdot OH$ (Syst. No. 2721) (FRIES, VOLK, *B.* **42**, 1175).

Bis-[x.x-dichlor-4-oxy-phenyl]-sulfon, x.x.x'.x'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_4Cl_4S = (HO\cdot C_6H_2Cl_2)_2SO_2$. *B.* Man übergießt ein inniges Gemenge von 1 Tl. Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon und 2 Tln. $KClO_3$ allmählich mit 120—150 Tln. Salzsäure (ANNAHEIM, *A.* **172**, 38). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 288—289°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther (A., *A.* **172**, 40). D^{16}: 1,7774 (A., *B.* **9**, 1150).

[4-Methoxy-phenyl]-[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-sulfon, 2 oder 3-Brom-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{13}O_4BrS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon in Eisessig mit Brom (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2543). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bis-[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-sulfon, 2.2'- oder 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_4Br_2S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon und Brom (ANNAHEIM, *A.* **172**, 48). — Blättchen. F: 166°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird von Brom nicht angegriffen.

[4-Äthoxy-phenyl]-[2 oder 3-brom-4-äthoxy-phenyl]-sulfon, 2 oder 3-Brom-4.4'-diäthoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{17}O_4BrS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromieren von Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfon in Eisessig (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2544). — Blättchen. F: 185°.

Bis-[2 oder 3-brom-4-äthoxy-phenyl]-sulfon, 2.2'- oder 3.3'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{16}O_4Br_2S = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfon und Brom (A., *A.* **172**, 53). — Blättchen. F: 183°.

Bis-[2 oder 3-brom-4-isoamyloxy-phenyl]-sulfon, 2.2'- oder 3.3'-Dibrom-4.4'-diisoamyloxy-diphenylsulfon $C_{22}H_{28}O_4Br_2S = (C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-isoamyloxy-phenyl]-sulfon und Brom (A., *A.* **172**, 57). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100°.

3.5-Dibrom-4-oxy-1-sulfhydryl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan, 3.5-Dibrom-1-thio-hydrochinon $C_6H_4OBr_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot SH$. *B.* Man gibt zu 2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid in absol. Alkohol überschüssiges Zink und läßt sehr langsam konz. Salzsäure zutropfen (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3042). — Nadeln (aus Benzin). F: 82°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig. Löst sich leicht in Alkalien. — Wird durch Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt. Wird in essigsaurer Lösung durch $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ zu 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyldisulfid oxydiert. Gibt in methylalkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Alkali und überschüssigem CH_3I das Anhydro-dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (S. 865).

Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid $C_7H_6OBr_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan, gelöst in methylalkoholischem

Natriummethylat (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3043). Beim Erhitzen des Dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumjodids (s. u.) auf etwas über 100° (Z., G.). Beim Kochen des Anhydro-dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyds (s. u.) mit Wasser (Z., G.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) in Pikrinsäure übergeführt. Gibt in Eisessig mit $NaNO_2$ Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid.

Dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{10}O_2Br_2S$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan und Methyljodid bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH in siedendem Methylalkohol (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3045). — Die freie Base ist nicht erhalten worden. Das Jodid gibt in wäßr. Lösung mit Ag_2O oder in methylalkoh. Lösung mit konz. Alkalilauge das Anhydro-dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (s. u.) (Z., G.). — Salze. $C_8H_9OBr_2S\cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser durch konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 160° in CH_3Cl und Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid. — $C_8H_9OBr_2S\cdot I$. Nadeln (aus heißem Wasser unter Zusatz von $NaHSO_3$). Schmilzt etwas oberhalb 100° unter Bildung von CH_3I und Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Anhydro-dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $(C_8H_8OBr_2S)_x$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan und CH_3I in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Z., G., *B.* **40**, 3046). Aus Dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumjodid in wäßr. Lösung durch Ag_2O oder in methylalkoholischer Lösung durch 33%ige Alkalilauge (Z., G.). — Farblose Plättchen (aus Wasser). F: 251—252° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und heißem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert nicht alkalisch. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid. Liefert mit Säuren die Dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumsalze, z. B. mit HCl das Chlorid.

Methyl-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-sulfid $C_9H_8O_2Br_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., G., *B.* **40**, 3044). — Schuppen (aus Benzol + Benzin). F: 99°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin. Unlöslich in Alkalien.

3.5-Dibrom-1-thio-hydrochinon-diacetat, Thioessigsäure-S-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-ester $C_{10}H_8O_3Br_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., G., *B.* **40**, 3043). — Nadeln (aus Benzin). F: 137—138°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-disulfid, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_2Br_4S_2$ = $[HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-phenylmercaptan in essigsaurer Lösung mit $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ (Z., G., *B.* **40**, 3043). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 152—153°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

Bis-[x.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-sulfid, x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_2Br_4S$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2S$. *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfid und Brom in Eisessig (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2541). — Nadeln. F: 132°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bis-[x.x-dibrom-4-äthoxy-phenyl]-sulfid, x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diäthoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{14}O_2Br_4S$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2S$. *B.* Durch Bromieren von Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2544). — Nadeln. F: 142°.

Bis-[x.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-sulfoxyd, x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfoxyd $C_{14}H_{10}O_3Br_4S$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2SO$. *B.* Aus Bis-[x.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-sulfid (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,3) bei 60° (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2542). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°.

Bis-[x.x-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfon, x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_4Br_4S$ = $(HO\cdot C_6H_2Br_2)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon mit überschüssigem Brom (ANNAHEIM, *A.* **172**, 41). — Prismen (aus Alkohol). F: 278—279° (Bräunung); schwer löslich in kaltem Alkohol (A., *A.* **172**, 43). D^{17}: 2,3775 (A., *B.* **9**, 1150).

Bis-[x.x-dijod-4-oxy-phenyl]-sulfon, x.x.x'.x'-Tetrajod-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_4I_4S$ = $(HO\cdot C_6H_2I_2)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon, Jod und Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung (A., *A.* **172**, 44). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 260° bis 270° (Zers.); unlöslich in kaltem Alkohol (A., *A.* **172**, 44, 45). D^{19}: 2,7966 (A., *B.* **9**, 1150).

Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_8N_2S$ = $[HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. Zur Konstitution vgl. ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 641. — *B.* Aus Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-sulfon mit verd. alkoh. Natronlauge unter

Druck bei 160° (U., K., *B.* **40**, 644). Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfon durch Salpetersäure (D: 1,2—1,3) auf dem Wasserbade (GLUTZ, *A.* **147**, 59; U., K.). — Gelblichweiße Tafeln (aus Alkohol). F: 236° (U., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol (G.). Löst sich in wäßr. Lösung von Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien mit gelbroter Farbe (G.; U., K.). — Verbindet sich beim Erhitzen mit Anilin zum Salz $2C_6H_5 \cdot NH_2 + C_{12}H_8O_8N_2S$ (U., K.). — $Na_2C_{12}H_6O_8N_2S$. Rote Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ag_2C_{12}H_6O_8N_2S$. Orangefarbene Krystalle (G.). — $BaC_{12}H_6O_8N_2S$ (bei 100°). Gelbrote Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (G.).

Bis-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_8N_2S = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. Zur Konstitution vgl. ULLMANN, KORSELT, *B.* **40**, 645. — *B.* Aus Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-sulfon durch Natriummethylatlösung bei 160° unter Druck (U., K.). Beim Auflösen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon in roter rauchender Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* **172**, 49). — Prismen (aus Eisessig). F: 214° bis 215°; unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol; schwer löslich in siedendem Eisessig (A.).

Bis-[3-nitro-4-äthoxy-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{16}O_8N_2S = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. Zur Konstitution vgl. U., K., *B.* **40**, 645. — *B.* Aus Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-sulfon mit Natriumäthylatlösung bei 160° unter Druck (U., K.). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-sulfon durch rote rauchende Salpetersäure (A., *A.* **172**, 53). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192°; leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther (A.).

Bis-[3-nitro-4-isoamyloxy-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dinitro-4.4'-diisoamyloxy-diphenylsulfon $C_{22}H_{28}O_8N_2S = [C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[4-isoamyloxy-phenyl]-sulfon durch rote rauchende Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* **172**, 57). — Sechsseitige Blättchen und Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°.

Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid $C_7H_6O_3NBrS = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (ZINCKE, GLAHN, *B.* **40**, 3044). Beim Kochen von Anhydro-dimethyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (s. u.) mit verd. Jodwasserstoffsäure (Z., G.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 108°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig, Benzol und heißem Benzin. Löst sich in wäßr. Lösung von Alkalien, Soda und Ammoniak mit roter Farbe. Gibt in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) das Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd.

Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_6O_4NBrS = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,4) (Z., G., *B.* **40**, 3044). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, heißem Wasser. Löst sich in wäßr. Alkalien. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Jodwasserstoffsäure Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid.

Dimethyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid $C_8H_9O_3NClBrS = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot S(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus Anhydro-dimethyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (s. u.) durch konz. Salzsäure (Z., G., *B.* **40**, 3048). — $2C_8H_9O_3NBrS \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Anhydro-dimethyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $(C_8H_8O_3NBrS)_x$. *B.* Aus Anhydro-dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (S. 865) mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., G., *B.* **40**, 3040, 3047). — Gelbe Nädelchen. F: 270—271° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Wird von konz. Salzsäure unter Salzbildung gelöst. — Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser oder mit Bromwasserstoffsäure. Gibt beim Kochen mit verd. Jodwasserstoffsäure Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid.

Methyl-[5-brom-3-nitro-4-acetoxy-phenyl]-sulfid $C_9H_8O_4NBrS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfid und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., G., *B.* **40**, 3044). — Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 109—110°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

Methyl-[5-brom-3-nitro-4-acetoxy-phenyl]-sulfoxyd $C_9H_8O_5NBrS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., G., *B.* **40**, 3045). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 106—107°.

Bis-[x-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon, x.x'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_8N_2Br_2S = [HO \cdot C_6H_2Br(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon in CS_2 mit Brom (ANNAHEIM, *B.* **9**, 660). — Gelbliche Nadeln. F: 284—285°. Schwer löslich in Weingeist, leicht in siedendem Eisessig. — $Na_2C_{12}H_4O_8N_2Br_2S + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Bis-[x-jod-3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon, x.x'-Dijod-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_8N_2I_2S = [HO \cdot C_6H_2I(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-

sulfon durch alkoh. Jodlösung in Gegenwart von HgO (A., *B.* 9, 661). — Nadeln (aus Eisessig). F: 294—295°. Unlöslich in Weingeist. — $Na_2C_{12}H_4O_8N_2I_2S + 2H_2O$. Krystalle.

Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfid $C_7H_6O_5N_2S = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyds mit verd. Jodwasserstoffsäure (ZINCKE, GLAHN, *B.* 40, 3049). Beim Kochen des Anhydro-dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyds (s. u.) mit 25%iger Bromwasserstoffsäure (Z., G.). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzin oder verd. Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, löslich in Benzin, schwer löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien und NH_3 mit roter Farbe. — Gibt in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd.

Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_6O_6N_2S = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfid in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., G., *B.* 40, 3049). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. Löst sich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit verd. Jodwasserstoffsäure Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfid.

Dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid $C_8H_9O_5N_2ClS = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot S(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus Anhydro-dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (s. u.) und HCl (Z., G., *B.* 40, 3047). — $2C_8H_9O_5N_2S \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher krystallinischer Niederschlag.

Anhydro-dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $(C_8H_8O_5N_2S)_x$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid oder -jodid mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., G., *B.* 40, 3040, 3047). — Bitter schmeckende Blättchen (aus verd. Salzsäure + Wasser). F: 263—264° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Vereinigt sich mit HCl zu Dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser und mit verd. Mineralsäuren (HCl, HBr, HI) Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfid.

Bis-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfon, 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_{12}N_4S = [HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2$. Zur Konstitution vgl. ULLMANN, KORSELT, *B.* 40, 647. — *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung des Bis-[3.5-dinitro-4-chlor-phenyl]-sulfons mit verd. Natronlauge (U., K.). Beim Erhitzen von 1 Tl. Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-sulfon mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) auf 70—80° (ANNAHEIM, *B.* 11, 1668). — Nadeln mit 2 Mol. Krystallessigsäure (aus Eisessig) (A.). Strohgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 253°; fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (A.). Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114529; *C.* 1900 II, 1000. — Schmeckt bitter (U., K.). — $Na_2C_{12}H_4O_{12}N_4S$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (A.). — $K_2C_{12}H_4O_{12}N_4S$. Rötlichgelbe Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser (A.).

Methyl-[3.5-dinitro-4-acetoxy-phenyl]-sulfid $C_9H_8O_6N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfid und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, GLAHN, *B.* 40, 3048). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Methyl-[3.5-dinitro-4-acetoxy-phenyl]-sulfoxyd $C_9H_8O_7N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., G., *B.* 40, 3049). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 137° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

1.4-Disulfhydryl-benzol, p-Phenylendimercaptan, Dithiohydrochinon $C_6H_6S_2 = HS \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus p-Benzoldisulfonsäuredichlorid mit Zinn und Salzsäure (KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 142). Man diazotiert Bis-[4-amino-phenyl]-disulfid, fügt zur Lösung äthylxanthogensaures Kalium und verseift das hierbei abgeschiedene Öl durch alkoh. Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 205). Aus dem Dichlorid der Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') in Alkohol durch Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* 42, 2727). — Sechsseitige, eigenartig riechende Blättchen (aus schwach verd. Alkohol). F: 98° (K., M.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in Benzin (Z., F.). — Wird oxydiert an der Luft (L.), bei der Einw. von Ferricyankalium in alkal. Lösung (L.), von $FeCl_3$ und PbO_2 in essigsaurer Lösung, von konz. Schwefelsäure, sowie von Salpetersäure zu polymerem p-Phenylendisulfid $(C_6H_4S_2)_x$ (s. u.) (Z., F.). Gibt bei der Einw. von Chlor oder Brom zunächst auch das polymere Disulfid, das aber sofort weiter verändert wird; als Endprodukt erhält man p-Benzoldisulfonsäuredichlorid bezw. -dibromid (Z., F.). — Bleisalz. Orangeroter Niederschlag (K., M.).

Verbindung $(C_6H_4S_2)_x$ (Polymeres p-Phenylendisulfid). *B.* Aus Dithiohydrochinon bei der Einw. von Luftsauerstoff oder von Ferricyankalium in alkal. Lösung (LEUCKART,

J. pr. [2] **41**, 206), von $FeCl_3$ und PbO_2 in essigsaurer Lösung, von konz. Schwefelsäure, sowie von Salpetersäure (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2727). — Gelb, amorph (Z., F.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, sowie in konz. Säuren (L.). Verkohlt bei 300°, ohne zu schmelzen (L.). — Gibt beim Schmelzen mit KOH Dithiohydrochinon (L.).

1.4-Bis-methylthio-benzol, p-Phenylen-bis-methylsulfid, Dithiohydrochinon-dimethyläther $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dithiohydrochinon und Methyljodid in Methylalkohol in Gegenwart von Natriummethylat (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2728). Aus Dithiohydrochinon in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (Z., F.). — Eigentümlich riechende Blättchen (aus Methylalkohol). F: 85°. Leicht löslich in Methylalkohol, Benzol und Eisessig. — Wird durch verd. Salpetersäure zu p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd und p-Phenylen-bis-methylsulfon oxydiert. Gibt in Chloroform mit Chlor p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfid (S. 869); die gleiche Verbindung entsteht auch in Eisessig bei Abwesenheit von Wasser; bei Anwesenheit von etwas Wasser im Eisessig entsteht dagegen p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfoxyd (S. 869) und, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, p-Phenylen-bis-methylsulfon (s. u.), welches kein Chlor aufnimmt. p-Phenylen-bis-methylsulfid gibt mit Brom in Chloroform p-Phenylen-bis-methylsulfiddibromid (s. u.) und mit Jod in Methylalkohol p-Phenylen-bis-methylsulfiddijodid (s. u.). Bei der Behandlung mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht 2.5-Dibrom-dithiohydrochinon-dimethyläther.

1-Methylthio-4-methylsulfoxyd-benzol, p-Phenylen-methylsulfid-methylsulfoxyd $C_8H_{10}OS_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Phenylen-methylsulfoxyd-methylsulfid-bromid mit metallischem Silber (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2730). — Nadeln (aus Benzol). F: 102°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit $HgCl_2$ eine in Nadeln krystallisierende Verbindung.

1.4-Bis-methylsulfoxyd-benzol, p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(SO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid durch 10 Tle. 2 n-Salpetersäure (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2729). Aus p-Phenylen-bis-methylsulfiddibromid durch verd. Alkalilaugen (Z., F.). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 188°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, leicht in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Äther. — Beim Behandeln einer Chloroformlösung des Sulfoxyds mit HBr können p-Phenylen-methylsulfoxyd-methylsulfiddibromid und p-Phenylen-bis-methylsulfiddibromid entstehen. p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd wird beim Erwärmen mit verd. Jodwasserstoffsäure zu p-Phenylen-bis-methylsulfid reduziert. Gibt mit konz. Jodwasserstoffsäure das (nicht näher beschriebene) p-Phenylen-methylsulfoxyd-methylsulfiddijodid und p-Phenylen-bis-methylsulfiddijodid. — $C_8H_{10}O_2S_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

Salzartige Derivate. p-Phenylen-methylsulfoxyd-methylsulfiddibromid $C_8H_{10}OBr_2S_2 = CH_3\cdot SBr_2\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd in Chloroform durch HBr (Z., F., *B.* **42**, 2732). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 74° unter Abgabe von Brom. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol. Löst sich in Wasser unter Bildung von HBr und p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd. — p-Phenylen-bis-methylsulfiddibromid, Dithiohydrochinon-dimethyläther-tetrabromid $C_8H_{10}Br_4S_2 = C_6H_4(SBr_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid und Brom in Chloroform (Z., F.). Beim Sättigen einer Chloroformlösung des p-Phenylen-bis-methylsulfoxyds mit HBr (Z., F.). Existiert in 2 Formen, die sich chemisch gleich verhalten. Dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 87° bis 90° (aus Benzol oder käuflichem Chloroform); dunkelgranatrote Tafeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 107—109° aus ganz wasserfreiem Chloroform. Wird durch Wasser oder stark verdünnte Alkalien unter Bildung von HBr und p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd gespalten. Bei der Einw. von starken Alkalien entsteht p-Phenylen-bis-methylsulfid, bei der Einw. von Natriummethylat (und etwas Methylalkohol) daneben p-Phenylen-methylsulfid-methylsulfoxyd. — p-Phenylen-bis-methylsulfiddijodid, Dithiohydrochinon-dimethyläther-tetrajodid $C_8H_{10}I_4S_2 = C_6H_4(SI_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid und Jod in Methylalkohol oder Chloroform (Z., F.). Aus p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd und konz. Jodwasserstoffsäure (Z., F.). Schwarzblaue Nadeln (aus Methylalkohol), fast schwarze, jodähnliche Tafeln (aus Chloroform). Schmilzt zwischen 82° und 89° unter Jodabgabe. Schwer löslich in Benzol. Wird von Wasser kaum angegriffen. Gibt mit verd. Alkalien, Natriummethylat, metallischem Silber, Ag_2O und Silberacetat p-Phenylen-bis-methylsulfid. Liefert mit Chlor in Eisessig ICl_3 und p-Benzoldisulfonsäuredichlorid, in Chloroform die Verbindung $C_8H_{10}O_2Cl_6I_2S_2 = C_6H_4[SO(CH_3)(Cl)(ICl_2)]_2$ (?). [Gelbe, leicht zersetzliche Krystalle. Gibt an der Luft Chlor ab und zerfließt. Liefert mit Methylalkohol p-Phenylen-bis-methylsulfon].

1.4-Bis-methylsulfon-benzol, p-Phenylen-bis-methylsulfon $C_8H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid beim Erwärmen mit 2 n-Salpetersäure (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2730). Bei der Einw. von Chlor auf die Lösung des p-Phenylen-bis-methylsulfids in 80%iger Essigsäure (Z., F.). Beim Erhitzen des p-benzoldisulfinsauren Kaliums mit CH_3I in alkoh. Lösung (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 331). — Tafeln (aus

schwach verd. Eisessig); Nadeln (aus Alkohol). F: 255—256° (T., M.), 258—260° (Z., F.). Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig (Z., F.).

Bis-[4-sulfhydryl-phenyl]-sulfid, 4.4'-Disulfhydryl-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}S_3 = (HS\cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Bei der Reduktion der Diphenylsulfid-disulfinsäure-(4.4') mit Zink und Salzsäure (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 361). — Weiße, an der Luft sich gelb färbende Blättchen (aus Alkohol). F: 116,5°. $Kp_{11,5}$: 147,5—148,5°. — Natriumsalz. Weißes Pulver. — Bleisalz. Orangegelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 278°, ohne zu schmelzen.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}S_3 = (CH_3\cdot S\cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4.4'-Disulfhydryl-diphenylsulfids durch CH_3I (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 362). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 89°.

Dithiohydrochinon-diacetat $C_{10}H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dithio-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2727). — Tafeln (aus Benzin). F: 126°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

1.4-Bis-trichlormethylthio-benzol, p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfid $C_8H_4Cl_6S_2 = C_6H_4(S\cdot CCl_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid in Chloroform oder Eisessig durch Chlor unter Kühlung (Z., F., *B.* **42**, 2735). — Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 148°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol. — Gibt mit H_2O_2 in Eisessig p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfoxyd. Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Dithiohydrochinon und p-Phenylen-bis-methylsulfid. Alkoh. Kalilauge verseift zu Dithiohydrochinon. Anilin zerlegt unter Bildung von Dithiohydrochinon und Triphenylguanidin.

1.4-Bis-trichlormethylsulfoxyd-benzol, p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfoxyd $C_8H_4O_2Cl_6S_2 = C_6H_4(SO\cdot CCl_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-trichlormethylsulfid in Eisessig mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (Z., F., *B.* **42**, 2735). Aus p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd in Eisessig durch Chlor (Z., F.). — Tafeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 192°. Schwer löslich in Aceton, sehr leicht in heißem Eisessig und Benzol. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure p-Phenylen-bis-methylsulfid.

2.5-Dibrom-dithiohydrochinon-dimethyläther $C_8H_8Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylen-bis-methylsulfid und Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (Z., F., *B.* **42**, 2734). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. — Gibt in Eisessig mit Zinkstaub und Salzsäure p-Phenylen-bis-methylsulfid. Liefert in Chloroform mit Brom ein in dunkelroten Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt, das bei 80—90° unter Abgabe von Brom schmilzt. Liefert mit Jod ein Additionsprodukt, das beim Behandeln mit Chlor in Eisessig in 2.5-Dibrom-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid übergeht.

Derivate der Selenanaloga und Telluranaloga des Hydrochinons.

4-Äthoxy-selenophenol, Monoselenohydrochinon-O-äthyläther $C_8H_{10}OSe = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SeH$. *B.* Durch Einw. von Selen auf 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid und Zers. des Reaktionsproduktes durch verd. Säuren, neben Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diselenid (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 674). — Flüssig. Kp_{24}: 156—158°. Schwerer als Wasser.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diselenid, 4.4'-Diäthoxy-diphenyldiselenid $C_{16}H_{18}O_2Se_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Selen auf 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verd. Säuren, neben 4-Äthoxy-selenophenol (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 674). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 65°.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-tellurid (?) [1]**, 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurid (?)** $C_{14}H_{14}O_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2Te$ (?). *B.* Durch Einw. von Zinkstaub auf eine siedende Lösung von Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in Benzol (ROHRBAECH, *A.* **315**, 10). — Rotbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, schwer in gewöhnlichem Alkohol. Wasser wirkt weder lösend noch zersetzend. — Wird durch Chlor (in benzolischer Lösung) in Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?), durch Brom in Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluriddibromid (?) übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure das Dinitrat $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2Te(NO_3)_2$ (?). Ist gegen Schwefel in CS_2-Lösung indifferent.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von LEDERER (*B.* **48**, 2050; **49**, 1077, 2532; **50**, 238; **52**, 1989; **53**, 712) bewiesen, daß diese und die folgenden Tellurverbindungen eine andere als die hier angeführte Konstitution haben müssen.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-tellurid (?), 4.4'-Diäthoxy-diphenyltellurid (?) [1] $C_{16}H_{18}O_2Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub auf eine siedende Lösung von Bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in Benzol (ROHRBAECH, *A.* **315**, 11). — Gelbe Platten. F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. — Verhält sich gegen Chlor, Brom und HNO_3 wie die entsprechende Methoxyverbindung. Ist gegen Schwefel in CS_2 indifferent.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluroxydhydrat (?), 4.4'-Dimethoxy-diphenyltelluroxydhydrat (?) [1] $C_{14}H_{16}O_4Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$ (?) und Salze vom Typus $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_2$ (?). *B.* Durch Auflösen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in verd. Natronlauge und Fällen mit Essigsäure (RUST, *B.* **30**, 2830). — Weißes amorphes Pulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Scheint bei 125° allmählich in das Oxyd $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$ (?) überzugehen. — Dichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$. *B.* Aus Anisol und $TeCl_4$ (RUST; ROHRBAECH, *A.* **315**, 10). Gelbe Nadeln (aus absol. Äther). F: 190°; löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (RUST). Wird von Wasser in Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluroxydhydrat(?) umgewandelt (RUST). — Dibromid $C_{14}H_{14}O_2Br_2Te$. *B.* Beim Auflösen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluroxydhydrat in warmer Bromwasserstoffsäure (RUST). Aus dem Dichlorid und HBr in alkoh. Lösung (RUST). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Dijodid $C_{14}H_{14}O_2I_2Te$. *B.* Analog der Dibromverbindung. Rotbraune glänzende Blättchen. F: 170° (RUST). — Dinitrat $C_{14}H_{14}O_8N_2Te$. *B.* Beim Auflösen des Oxydhydrats in warmer verd. Salpetersäure (RUST). Derbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (RUST).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluroxydhydrat (?), 4.4'-Diäthoxy-diphenyltelluroxydhydrat (?) [1] $C_{16}H_{20}O_4Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$ (?) und Salze vom Typus $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_2$ (?). Das Oxydhydrat ist ein amorphes weißes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung; leicht löslich in Säuren und Alkalien (RUST, *B.* **30**, 2831). — Dichlorid $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Te$. *B.* Aus Phenetol und $TeCl_4$ (RUST). Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 185° (RUST). Spaltet sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf etwa 200° in Tellur und p-Chlor-phenetol (ROHRBAECH, *A.* **315**, 12). — Dibromid $C_{16}H_{18}O_2Br_2Te$. Gelbe Krystalle (aus absol. Äther). F: 183° (RUST). — Dinitrat $C_{16}H_{18}O_8N_2Te$. Blättchen (aus verd. Alkohol), die sich an der Luft gelb färben. F: 120° (RUST).

Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?), 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurtrisulfid (?) [1] $C_{14}H_{14}O_2S_3Te_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?). *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in absol. Alkohol durch farbloses Schwefelammonium auf dem Wasserbade (ROHRBAECH, *A.* **315**, 13). — Dunkelrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sowie in alkal. Flüssigkeiten.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid (?), 4.4'-Diäthoxy-diphenylditellurtrisulfid (?) [1] $C_{16}H_{18}O_2S_3Te_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)]_2S$ (?). *B.* Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in absol. Alkohol durch farbloses Schwefelammonium auf dem Wasserbade (Ro., *A.* **315**, 14). — Rotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 114°.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurpentasulfid (?), 4.4'-Diäthoxy-diphenylditellurpentasulfid (?) [1] $C_{16}H_{18}O_2S_5Te_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(:S)_2]_2S$ (?). *B.* Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluriddichlorid (?) in absol. Alkohol durch gelbes Schwefelammonium auf dem Wasserbade (Ro., *A.* **315**, 15). — Rotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 92°.

4. ***Derivate von Dioxybenzolen*** $C_6H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, ***von denen es unbestimmt ist, ob sie von Brenzcatechin, Resorcin oder Hydrochinon abzuleiten sind.***

4-Nitro-1.2-diäthoxy-benzol oder 2-Nitro-1.4-diäthoxy-benzol $C_{10}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Benzenylanilidoxim auf 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Natriumäthylat (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2690). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol.

5-Brom-4-nitro-1.2-diäthoxy-benzol oder 6-Brom-4-nitro-1.3-diäthoxy-benzol $C_{10}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_2Br(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1.4-dinitro-benzol und Natriumäthylat in der Wärme (JACKSON, CALHANE, *Am.* **28**, 466). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Äther, Eisessig, CS_2, schwer löslich in Alkohol und Ligroin in der Kälte. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Wird von konz. Salpetersäure in der Wärme, von rauchender Salpetersäure schon in der Kälte gelöst.

Phenyl-[x-oxy-phenyl]-sulfon, x-Oxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Phenyl-[x-amino-phenyl]-sulfon (Syst. No. 1853a) durch

[1]) Vgl. die Anmerkung zu voriger Seite.

Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (HEFELMANN, *C.* 1885, 886; *J.* 1885, 1591). — Nadeln. F: 161°. Liefert mit Brom ein Dibromderivat $C_{12}H_8O_3Br_2S$ (F: 154°).

Phenyl-[x-methoxy-phenyl]-sulfon, x-Methoxy-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* 19, 26). — Krystalle. F: 81°. — $C_{13}H_{12}O_3S + AlCl_3$.

Bis-[2 oder 3-oxy-phenyl]-sulfid, 2.2'- oder 3.3'-Dioxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}O_2S = (HO \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Durch Behandeln des Bis-[brom-oxy-phenyl]-sulfids vom Schmelzpunkt 175—176° (s. u.) mit Zinkstaub und Kalilauge (TASSINARI, *G.* 17, 92). — Blättchen. F: 128—129°. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Bis-[2 oder 3-oxy-phenyl]-sulfon, 2.2'- oder 3.3'-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Man acetyliert das Bis-[2 oder 3-oxy-phenyl]-sulfid (s. o.), oxydiert das Acetylderivat und verseift das Produkt mit alkoh. Kalilauge (T., *G.* 19, 345). — Krystalle. F: 186—187°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Essigsäure.

Bis-[5-brom-2-oxy-phenyl]-sulfid, 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-diphenylsulfid oder Bis-[8-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid, 8.8'-Dibrom-3.3'-dioxy-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_2Br_2S = (HO \cdot C_6H_3Br)_2S$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von p-Brom-phenol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* 17, 91). — F: 175—176°.

Bis-[x-oxy-phenyl]-selenid, x.x'-Dioxy-diphenylselenid $C_{12}H_{10}O_2Se = (HO \cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Aus Phenol und $SeOCl_2$ (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* 30, 2824). — Gelbe bröckelige Masse aus Alkohol. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Alkalien, auch in NH_3.

Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenid, x.x'-Dimethoxy-diphenylselenid $C_{14}H_{14}O_2Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Aus Selenylchlorid $SeOCl_2$ und Anisol in Äther (K., *B.* 28, 609). — Blättchen (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigsäure. — Nimmt direkt 2 At.-Gew. Chlor auf.

Bis-[x-äthoxy-phenyl]-selenid, x.x'-Diäthoxy-diphenylselenid $C_{16}H_{18}O_2Se = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phenetol in Äther (K., *B.* 28, 611). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig.

Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenoxydhydrat, x.x'-Dimethoxy-diphenylselenoxydhydrat $C_{14}H_{16}O_4Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Se(OH)_2$ und Salze vom Typus $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SeAc_2$. *B.* Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenoxydhydrat entsteht aus dem entsprechenden Dichlorid (s. u.) mit Ag_2O oder Kalilauge (KUNCKELL, *B.* 28, 610). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol. Mit konz. Salzsäure entsteht das Dichlorid. — Dichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Se$. *B.* Entsteht neben Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenid (s. o.) aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 2 Mol.-Gew. Anisol in Äther (K., *B.* 28, 609). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenid in Chloroform (K.). Aus Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenoxydhydrat und konz. Salzsäure (K.). Hellgelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, Alkohol und Äther. — Dibromid $C_{14}H_{14}O_2Br_2Se$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Bis-[x-methoxy-phenyl]-selenid, gelöst in Chloroform, durch 1 Mol.-Gew. Brom (K., *B.* 28, 610). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Bis-[x-methoxy-phenyl]-seleniddichlorid, gelöst in Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. KBr (K.). Ziegelrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Bis-[x-äthoxy-phenyl]-selenoxydhydrat, x.x-Diäthoxy-diphenylselenoxydhydrat $C_{16}H_{20}O_4Se = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Se(OH)_2$ und Salze vom Typus $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SeAc_2$. *B.* Bis-[x-äthoxy-phenyl]-selenoxydhydrat entsteht aus dem entsprechenden Dichlorid (s. u.) mit Ag_2O oder Kalilauge (KUNCKELL, *B.* 28, 612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Dichlorid $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Se$. *B.* Entsteht neben wenig Bis-[x-äthoxy-phenyl]-selenid aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 2 Mol.-Gew. Phenetol in Äther (K.). Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 140°. — Dibromid $C_{16}H_{18}O_2Br_2Se$. Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. — Dijodid $C_{16}H_{18}O_2I_2Se$. Kaffeebraune Nädelchen. F: 96°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

Tris-[x-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd, x.x'.x''-Trimethoxy-triphenylselenoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Se \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Selendioxyd auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 93, 1387). Man erhält die freie Base durch Zerlegung des Chlorids in Alkohol mit Ag_2O (H., S.). — Die freie Base krystallisiert nicht. — Salze. Chlorid. Öl. — Dichromat $(C_{21}H_{21}O_3Se)_2Cr_2O_7$. Orangebraunes Pulver. Zersetzt sich bei 68—70°. — Chloroplatinat. Amorph. Zersetzt sich unterhalb 90°.

Tris-[x-äthoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd, x.x'.x''-Triäthoxy-triphenylselenoniumhydroxyd $C_{24}H_{28}O_4Se = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Se \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Selendioxyd auf Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HILDITCH, SMILES, *Soc.*

93, 1386). Man erhält die freie Base durch Zerlegung des Chlorids in Alkohol mit Ag_2O (H., S.). — Die freie Base krystallisiert nicht. — Salze. Chlorid. Amorph. — $2C_{24}H_{27}O_3Se\cdot Cl + PtCl_4$. Braune Flocken. F: 82—83° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol.

2. Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-methyl-benzol, 2.3-Dioxy-toluol, 3-Methyl-brenzcatechin, Isohomobrenzcatechin*** $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen des Monomethyläthers (s. u.) mit 6 Tln. rauchender Salzsäure auf 160° (LIMPACH, *B.* **24**, 4137). — Krystalle. F: 47°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 238—240°. Leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend grün gefärbt; Zusatz von NH_3 führt die Grünfärbung in Violett über.

3-Oxy-2-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-3-amino-toluol (Syst. No. 1855) durch Diazotieren und Verkochen der Lösung (LIMPACH, *B.* **24**, 4136). — Krystalle. F: 39°. Kp: 209°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3-Oxy-2-äthoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-3-amino-toluol (Syst. No. 1855) durch Diazotieren und Verkochen der Lösung (LIMPACH, *B.* **24**, 4137). — Öl. Kp: 214°.

4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Aus Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6) (Syst. No. 668) durch $SnCl_2$ in Eisessiglösung (PRENNTZELL, *A.* **296**, 184). — Nadeln (aus verd. Eisessig oder verd. Alkohol). Bräunt sich bei 160° und ist bei 168° geschmolzen. In den meisten Mitteln leicht löslich, in kochendem Wasser löslich. Ferrichlorid gibt eine violette Färbung.

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3\cdot C_6Cl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-1-methyl-benzol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (PRENNTZELL, *A.* **296**, 185). — Blättchen (aus verd. Eisessig oder aus Benzol-Benzin). F: 165°.

2. ***2.4-Dioxy-1-methyl-benzol, 2.4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-resorcin, Kresorcin*** $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Oxy-2-amino-toluol durch Diazotieren in verdünnt-schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Lösung (KNECHT, *A.* **215**, 93; NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2981). Aus 2-Oxy-4-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen der Lösung (WALLACH, *B.* **15**, 2835). Aus Toluol-disulfonsäure-(2.4) durch Kalischmelze (SENHOFER, *A.* **164**, 131; BLOMSTRAND, HÅKANSSON, *B.* **5**, 1086; NOELTING, *B.* **19**, 136; KLASON, *B.* **19**, 2889). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 104—105° (WA.), 103—104° (KN.). Kp: 267—270°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Ligroin (KN.). — Gibt mit salpetriger Säure Dinitrosokresorcin (1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5), Syst. No. 716) (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3135). Liefert mit kalter Salpetersäure (D: 1,3) Dinitrokresorcin (S. 873) (v. Ko.). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 195—200° ein Analogon des Fluoresceins (KN.). Die Lösung in verd. Natronlauge färbt sich an der Luft erst rosenrot, dann bräunlich (NE., WI.). Gibt mit Ammoniak an feuchter Luft eine mit blauer Farbe in verd. Natronlauge lösliche Substanz; Zusatz von Essigsäure bewirkt Farbenumschlag nach Rot (NE., WI.). Die wäßr. Lösung wird durch Chlorkalk gelb und durch $FeCl_3$ vorübergehend blau gefärbt (NE., WI.).

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Kp: 211° (GATTERMANN, *A.* **357**, 372).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Kresorcin mit Essigsäureanhydrid (LUTHER, *Ar.* **244**, 566). — Ölige Flüssigkeit. Kp: 293—295°.

x.x-Dichlor-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Dichlorkresorcin) $C_7H_6O_2Cl_2$. *B.* Durch Kochen von Tetrachlorkresorcin mit $SnCl_2$ und Salzsäure (LUTHER, *Ar.* **244**, 565). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79°.

3.5.6-Trichlor-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Trichlorkresorcin) $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6) (Syst. No. 769) durch Reduktion mit Zinnchlorürlösung (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **326**, 307). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am wenigsten löslich in Benzin; leicht löslich in Sodalösung und Alkalilauge. — Wird durch Chlor in 2.3.3.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6) (Syst. No. 668) übergeführt.

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3\cdot C_6Cl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Trichlorkresorcin mit Acetylchlorid (Z., SCH., E., *A.* **326**, 308). — Prismen (aus Benzin). F: 126°. Unlöslich in Alkali.

x.x.x.x-Tetrachlor-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Tetrachlorkresorcin) $C_7H_4O_2Cl_4$. *B.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in ein Gemisch von 1 Tl. Kresorcin und 6 Tln.

alkoholfreiem Chloroform (LUTHER, *Ar.* **244**, 565). — Tafeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Sodalösung. — Geht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Dichlorkresorcin über.

x.x-Dibrom-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Dibromkresorcin) $C_7H_6O_2Br_2$. *B.* Aus Kresorcin und 3 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von Chloroform (LUTHER, *Ar.* **244**, 564). — Nadeln (aus Wasser). F: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

x.x.x.x-Tetrabrom-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Tetrabromkresorcin) $C_7H_4O_2Br_4$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 2 g Kresorcin und 20 g Wasser in ein Gemisch von 14 g Brom und 400 g Wasser (LUTHER, *Ar.* **244**, 565). — Tafeln (aus Ligroin). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Sodalösung, löslich in Natronlauge unter Entwicklung von Bromoform. — Macht aus KI Jod frei.

3.5-Dinitroso-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitrosokresorcin) $C_7H_6O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO)_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5) $CH_3\cdot C{<}{CO\cdot C(:N\cdot OH) \atop CH\cdot C(:N\cdot OH)}{>}CO$, Syst. No. 716.

3.5-Dinitro-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitrokresorcin) $C_7H_6O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 549, 550. — *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Kresorcin in 4 Tle. kalt gehaltene Salpetersäure (D: 1,3) (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3136). Bei der Oxydation von Dinitrosokresorcin mit HNO_3 (v. K.). Aus 3.4.5-Trinitro-o-kresol durch Kochen mit Natronlauge (S., *J. pr.* [2] **67**, 556). — Gelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 90° (v. K.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (v. K.).

Bis-[5-oxy-2-methyl-phenyl]-sulfid, 5.5'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2S = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew. Bis-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid in 4 Mol.-Gew. Salzsäure mit der verd. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit, läßt 12 Stdn. stehen, gibt dann Wasser hinzu und erhitzt langsam zum Kochen; man trennt vom Harz und sättigt das Filtrat mit NaCl (TRUHLAR, *B.* **20**, 676). — Amorphe Substanz (aus Benzol durch Petroläther gefällt). Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch salpetrige Säure violett.

2.4-Disulfhydryl-1-methyl-benzol, Dithiokresorcin $C_7H_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SH)_2$. F: 36—37°; Kp: 263° (KLASON, *B.* **20**, 355).

2.4-Bis-methylsulfon-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Methyljodid in Alkohol (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **66**, 335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153—154°.

2.4-Bis-äthylsulfon-1-methyl-benzol $C_{11}H_{16}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 335). — Krystalle (aus Äther). Wird bisweilen als Öl erhalten.

2.4-Bis-propylsulfon-1-methyl-benzol $C_{13}H_{20}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Propyljodid in Alkohol (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 336). — Rechteckige Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°.

2.4-Bis-butylsulfon-1-methyl-benzol $C_{15}H_{24}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Butyljodid in Alkohol (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 336). — Gelbes dickes Öl.

2.4-Bis-allylsulfon-1-methyl-benzol $C_{13}H_{16}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Allyljodid in Alkohol (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 336). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89—90°.

2.4-Bis-acetonylsulfon-1-methyl-benzol $C_{13}H_{16}O_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Chloraceton in Alkohol (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 337). — Gelblichweiße prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

2.4-Bis-carboxymethylsulfon-1-methyl-benzol, m-Toluylen-bis-sulfonessigsäure $C_{11}H_{12}O_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol; man verseift ihn mit alkoh. Kali (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 337). — Öl. — $BaC_{11}H_{10}O_8S_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbes dickes Öl (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 337).

Diamid $C_{11}H_{14}O_6N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit Chloressigsäureamid in Alkohol (T., M., *J. pr.* [2] **66**, 338). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 230° (Zers.).

Dinitril $C_{11}H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Toluol-disulfinsäure-(2.4) und Chloressigsäurenitril (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **71**, 229). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

2.4-Bis-[α-carboxy-propyl-sulfon]-1-methyl-benzol, m-Toluylen-bis-[sulfon-α-buttersäure] $C_{15}H_{20}O_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3[SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfinsäure-(2.4) mit α-Brom-buttersäure-äthylester in Alkohol; man verseift ihn mit alkoh. Kali (TROEGER, MEINE, *J. pr.* [2] **68**, 338). — Gelbes Öl. — Bariumsalz. Blättchen.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3[SO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Zähes gelbes Öl (T., M., *J. pr.* [2] **68**, 338).

3. ***2.5-Dioxy-1-methyl-benzol, 2.5-Dioxy-toluol, 2-Methyl-hydrochinon, Homohydrochinon, Hydrotoluchinon, Toluhydrochinon*** $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Tolu-p-chinon mit schwefliger Säure (NIETZKI, *B.* **10**, 1935; *A.* **215**, 159). Durch Hydrieren von Tolu-p-chinon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**, 88). Aus salzsaurem 2-Oxy-5-amino-toluol durch Diazotieren in sehr verd. Schwefelsäure und Verkochen der Lösung (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2979). Aus p-Tolylhydroxylamin beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **28**, 246). Aus o-Kresol in alkal. Lösung durch Oxydation mit Kaliumpersulfat und Kochen der hydrotoluchinonschwefelsaures Kalium enthaltenden Lösung mit Säure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81068; *Frdl.* **4**, 127); entsteht in der gleichen Weise aus m-Kresol (Chem. Fabr. SCH.). Aus p-Kresol bei Einw. von Kaliumpersulfat in verd. Schwefelsäure bei 70—80° (KUMAGAI, WOLFFENSTEIN, *B.* **41**, 298). — Blättchen (aus Benzol). F: 124—125° (NE., WI.), 124° (NIE.). Sublimierbar (NE., WI.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin (K., WO.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 836,3 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 872; *A. ch.* [7] **21**, 478). Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; aus solchen konz. Lösungen durch Säuren wieder fällbar (K., WO.). — Wird durch Chromsäuremischung leicht zu Tolu-p-chinon oxydiert (BA.; K., WO.). Behandelt man Hydrotoluchinon in essigsaurer Lösung mit Braunstein unter Zusatz einer Mischung von Schwefelsäure und Eisessig und reduziert das Reaktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_4$ (Syst. No. 802) mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man 2.5.2′.5′-Tetraoxy-3.3′-dimethyl-diphenyl (Syst. No. 597) (BRUNNER, *M.* **10**, 174; vgl. NIE., BERNARD, *B.* **31**, 1336). Die wäßr. Lösung des Hydrotoluchinons reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lösung, sowie neutrale oder ammoniakalische Silberlösung (K., WO.). Chlorkalklösung erzeugt eine blaugrüne Färbung, die in braun übergeht; mit schwacher Chlorkalklösung entsteht eine bräunlichrote Färbung (NE., WI.). Ferrichlorid erzeugt in konz. wäßr. Lösung eine bräunlichrote, in verd. Lösung gelbe Färbung (NE., WI.). Gibt mit Natronlauge bei Luftzutritt eine blaugrüne Färbung, die sehr schnell in eine dunkelbraune übergeht (NE., WI.). Mit Chloroform und Natronlauge erhält man eine braune Färbung (NE., WI.).

Monomethyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethyläther und einem isomeren Monomethyläther (?) beim Erhitzen von Hydrotoluchinon mit methylalkoholischem Natriummethylat und methylschwefelsaurem Natrium unter Verschluß im Wasserbade (NIETZKI, *A.* **215**, 165). — Blätter. F: 72°. Kp: 240—245°. Löslich in Natronlauge. Geht bei der Oxydation mit Dichromatmischung leicht in Toluchinon über.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrotoluchinon mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Natrium in Methylalkohol und mit 2 Mol.-Gew. methylschwefelsaurem Natrium im geschlossenen Rohr im Wasserbade (NIETZKI, *A.* **215**, 160; vgl. N., *B.* **11**, 1279). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei +15° schmelzen (N.). Kp: 214—218° (N.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (N.). Unlöslich in Alkalien (N.). — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ (+ Schwefelsäure und Eisessig) eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ (Syst. No. 802) (N.; N., BERNARD, *B.* **31**, 1334).

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrotoluchinon durch Erhitzen mit absolut-alkoholischem Natriumäthylat und Äthylbromid (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3246). — Öl, das bei niedrigerer Temperatur krystallinisch erstarrt. F: 8—9°. Kp: 247—249° (korr.); D^{15}: 1,0134; mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (NOE., W.). — Wird von Chromsäuregemisch zu einer Verbindung $C_{13}H_{20}O_4$ (Syst. No. 802) oxydiert (NOE., W.; vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1338).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrotoluchinon beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* **11**, 1279; *A.* **215**, 160). Beim Erhitzen von Hydrotoluchinon, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 384). — Nadeln (aus Eisessig); Prismen (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (STROESCO, *Bulet.* **5**, 13; *Z. Kr.* **30**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 371).

F: 52° (N.), 49° (KUMAGAI, WOLFFENSTEIN, *B.* **41**, 298). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (KU., W.).

3-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-toluchinon[1]) mit wäßr. schwefliger Säure auf 100° im geschlossenen Rohr (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 929; vgl. CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **36**, 328). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung des Toluchinons, neben 4-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (CLARK, *Am.* **14**, 574). — Nadeln (aus Äther). F: 115° (CLAUS, SCH.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (CLAUS, SCH.).

4-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH)_2$. *B.* Bei 12—24-stündigem Stehen von Toluchinon mit höchst konz. Salzsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 2285), neben etwas 3-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (CLARK, *Am.* **14**, 573, 574). Beim Einleiten von trocknem HCl in die Chloroformlösung des Toluchinons, neben 3-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (C.). Beim Einleiten von SO_2 in eine auf dem Wasserbade erhitzte Suspension von 2 g 5-Chlor-toluchinon[1]) in 200 ccm Wasser (VORLÄNDER, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1653). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 175° (V., SCHR.), etwa 175° (Zers.) (SCHN.), 176° (C.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser (SCHN.).

1¹-Chlor-2.5-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzylalkohol und PCl_5 in Benzollösung (BAUMANN, FRÄNKEL, *H.* **20**, 221). — Prismen. F: 72—73°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

3.4-Dichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(OH)_2$. Als Diketoform des 3.4-Dichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzols läßt sich das Toluchinon-dichlorid-(5.6) $CH_3 \cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CHCl}{CH — CO}}{>}CHCl$ (Syst. No. 668) betrachten.

3.4- oder 4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(OH)_2$. *B.* Man führt o-Kresol durch $KClO_3$ und Salzsäure in gechlorte Chinone über und behandelt das Produkt mit Schwefeldioxydlösung bei 100° (SOUTHWORTH, *A.* **168**, 274; vgl. CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 928). Aus 5-Chlor-toluchinon[1]) (Syst. No. 671a) und Salzsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 2288). — Krystalle (aus Wasser). F: 120° (C., SCHW.), 119—121° (SOU.). Sublimiert leicht in Nadeln (SOU.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (C., SCHW.; SCHN.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (SOU.).

x.x-Dichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(OH)_2$. *B.* Durch Einw. wäßr. Schwefeldioxydlösung auf x.x-Dichlor-toluchinon (Syst. No. 671a), erhältlich aus m-Kresol (SOUTHWORTH, *A.* **168**, 271; CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 931). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (SOU.). Wird bei 100° wasserfrei (SOU.). F: 171° (C., SCH.), 167—169° (SOU.). Sublimierbar (SOU.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Äther (SOU.) und Chloroform (C., SCH.). Löst sich in Kalilauge mit tiefroter Farbe (SOU.). — Das Acetat schmilzt bei 122—124° (SOU.).

3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5.6-Trichlor-toluchinon[1]) mit wäßr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 100° (BORGMANN, *A.* **152**, 251; SOUTHWORTH, *A.* **166**, 275; HAYDUCK, *A.* **172**, 211). — Nadeln. F: 212° (B.), 211—212° (S.). Sublimiert unzersetzt (B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (CLAUS, RIEMANN, *B.* **16**, 1603). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün; löst sich in Alkalien mit roter Farbe (B.). Die wäßr. Lösung gibt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag (B.).

Diäthyläther $C_{11}H_{13}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol mit 2 Mol.-Gew. KOH, 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140—150° (BORGMANN, *A.* **152**, 254). — Nadeln. F: 107°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° (BORGMANN, *A.* **152**, 253). — Nadeln. F: 114°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wird von warmer Natronlauge nicht angegriffen.

3.4.6.1¹-Tetrachlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_4O_2Cl_4 = CH_2Cl \cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5.6.2¹-Tetrachlor-toluchinon[1]) mit wäßr. schwefliger Säure (BRÄUNINGER, *A.* **185**, 353; RICHTER, *B.* **34**, 4296). — Nadeln (durch Sublimation) (B.); Tafeln (aus Eisessig), die anscheinend Krystalleisessig enthalten (R.). F: 228° (R.). Mäßig löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol (R.); leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, schwer in Wasser (B.). In wäßr. Alkali ohne Veränderung löslich; bei längerer Einw. des Alkalis wird Halogen abgespalten (R.).

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1.4}$.

Diacetat $C_{11}H_8O_4Cl_4 = CH_2Cl \cdot C_6Cl_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 232°; leicht löslich in warmem Aceton, mäßig in Benzol, sehr wenig in heißem Alkohol (RICHTER, *B.* **34**, 4296).

3-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Brom-toluchinon[1]) in Äther mit $SnCl_2$ und Salzsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **36**, 327). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Das Acetat, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, schmilzt bei 57°.

4-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Aus Toluchinon und Bromwasserstoffsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 2286) bei 0° (CLARK, *Am.* **14**, 569 Anm. 3). Durch Reduktion von 5-Brom-toluchinon[1]) mit warmer schwefliger Säure (C., *Am.* **14**, 569). — Blättchen (aus Wasser) (SCH.); Krystalle (aus Äther + Ligroin) (C.). F: 179° (Zers.) (C.).

3 oder 6-Chlor-4-brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6HClBr(OH)_2$. *B.* Aus 5-Brom-toluchinon[1]) und Salzsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 2287). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser weder beim Stehen an der Luft noch im Vakuum über Schwefelsäure ab. F: 120—121°. Sublimiert von 105° an.

4-Chlor-3 oder 6-brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6HClBr(OH)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-toluchinon[1]) und Bromwasserstoffsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 2286). — Krystalle (aus Ligroin); krystallisiert (aus Wasser) mit 1 H_2O, das an der Luft entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 123°. Erheblich (aber langsam) löslich in Wasser und Ligroin, weniger in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther.

3.4-Dibrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. Als Diketoform des 3.4-Dibrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzols läßt sich das Toluchinon-dibromid-(5.6) $CH_3 \cdot C{<}{}^{CO \cdot CHBr}_{CH \text{—} CO}{>}CHBr$ (Syst. No. 668) betrachten.

4.6-Dibrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-toluchinon[1]) mit schwefliger Säure (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 60). — Nadeln oder Tafeln. Monoklin (v. KRAATZ, *J. pr.* [2] **39**, 61). F: 149—150° (AUWERS, *B.* **35**, 461 Anm.).

3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_5O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von wäßr. schwefliger Säure auf 3.5.6-Tribrom-toluchinon[1]) (CANZONERI, SPICA, *G.* **12**, 471). Aus 3.4.6.1¹-Tetrabrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol mit Eisessig und Zinkstaub (RICHTER, *B.* **34**, 4295). Entsteht wahrscheinlich auch beim Kochen von Toluchinondibromid-(5.6)[1]) (Syst. No. 668) mit Brom und etwas Jod (CLARK, *Am.* **14**, 567). — Blättchen. F: 201—202° (C., S.), 203—204° (R.), 203° (CL.). Löslich in Alkohol (CL.).

3.4.6.1¹-Tetrabrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_4O_2Br_4 = CH_2Br \cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.5.6.2¹-Tetrabrom-toluchinon[1]) mit konz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3015; RICHTER, *B.* **34**, 4294). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (A., H.). Löslich in Alkalien (A., H.). — Liefert mit Eisessig und Zinkstaub 3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (R.).

3.4.6.1¹-Tetrabrom-5-brommethoxy-2-acetoxy-1-methyl-benzol $C_{10}H_7O_3Br_5 = CH_2Br \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 101. — *B.* Beim Erhitzen der aus 3.5.6.2¹.4¹-Pentabrom-2.4-dimethyl-chinol (Syst. No. 741) durch verd. Natronlauge entstehenden Verbindung $\overset{H_2C}{\underset{O}{|}}{>}C{<}^{CBr=C(CH_2Br)}_{CBr \text{===} CBr}{>}CO$ (Syst. No. 2462) mit Acetylbromid im geschlossenen Rohre auf 100° (Z., TRIPP, *A.* **320**, 230). — Blättchen (aus Eisessig). F: 142°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, schwer in Benzin (Z., T.).

3.4.6.1¹-Tetrabrom-2.5-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_8O_4Br_4 = CH_2Br \cdot C_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.6.1¹-Tetrabrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* **34**, 4295). — Nadeln (aus Eisessig). F: 282—283°. Leicht löslich in warmem Aceton, schwer in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

3-Jod-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_2I(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 6-Jod-toluchinon[1]) in Äther mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 398). — Nadeln (aus Wasser). F: 110—111°. Leicht löslich in kochendem Wasser und allen organischen Lösungsmitteln.

6-Nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-toluchinon[1]) durch Reduktion mit schwefliger Säure (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **85**, 528). — Scharlachrote Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 117—118°. Löslich in wäßr. Alkalien mit violetter Farbe.

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1.4}$.

x-Nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Das Monoacetat (s. u.) entsteht neben 4.6-Dinitro-5-oxy-2-acetoxy-1-methyl-benzol beim Nitrieren von Hydrotoluchinon-diacetat mit eisgekühlter Salpetersäure (D: 1,4); man verseift das Acetat in alkoh. Suspension mit konz. Natronlauge (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 385; K., TICHWINSKI, *B.* **26**, 1542). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin); rotgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 122—124°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin; löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe (K., T.).

Monoacetat $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Citronengelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 118—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform (K., T., *B.* **28**, 1542).

Diacetat $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von x-Nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., T., *B.* **28**, 1543). — Farblose Täfelchen (aus Ligroin). F: 101—104°.

4-Chlor-6-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol oder **6-Chlor-4-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol** $C_7H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus dem Chlornitrotoluchinon (Syst. No. 671a) in Eisessig durch Reduktion mittels HI (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **326**, 316). — Gelbe Nadeln (aus heißem, mit etwas Essigsäure angesäuertem Wasser). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin; unverändert löslich in Sodalösung und Alkalien. — Wird durch HNO_3 zum entsprechenden Chinon oxydiert.

Diacetat $C_{11}H_{10}O_6NCl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlor-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., SCH., E., *A.* **326**, 316). — Farblose Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 105—107°. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin.

4-Brom-6-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol oder **6-Brom-4-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol** $C_7H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus Bromnitrotoluchinon (Syst. No. 671a) durch Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorür in Essigsäure (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 186; Z., EMMERICH, *A.* **341**, 314). — Gelbe Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 175—176°; leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol (Z., E.). In Soda oder Alkali mit roter Farbe löslich (Z.; Z., E.).

Diacetat $C_{11}H_{10}O_6NBr = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Brom-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., E., *A.* **341**, 315). — Farblose Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 118° (Z., *J. pr.* [2] **63**, 187; Z., E.). Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., E.).

3.4-Dibrom-6-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol oder **3.6-Dibrom-4-nitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol** $C_7H_5O_4NBr_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus Dibromnitrotoluchinon (Syst. No. 671a) in Eisessig mit Jodwasserstoff (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 187; Z., EMMERICH, *A.* **341**, 317). — Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). F: 157—158° (Z.; Z., E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Wasser, Benzin (Z., E.). Löst sich mit roter Farbe in Alkalicarbonat (Z.) und Alkalilauge (Z., E.).

4.6-Dinitro-2.5-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Das 2-Acetat (s. u.) entsteht beim Eintragen von Hydrotoluchinondiacetat in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,4); man verseift es durch Schütteln mit 2 Mol.-Gew. 3—4%iger Natronlauge (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 385, 387). — Krystallisiert aus Wasser oder 50%igem Alkohol in gelbroten Prismen mit 1 Mol.-Wasser, die im Exsiccator über Schwefelsäure wasserfrei werden (K., B.). Krystallisiert wasserfrei aus Chloroform in gelben Tafeln und aus Benzol in orangegelben Nadeln (K., B.). Die Krystalle aus Chloroform sind monoklin prismatisch (STROESCOU, *Bulet.* **5**, 14; *Z. Kr.* **30**, **81**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 371). Schmilzt wasserfrei bei 149—153° (K., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in 50%igem Alkohol, zerfließlich in starkem Alkohol (K., B.). — $KC_7H_5O_6N_2$. Rotbraune Nadeln mit grünem Reflex (K., B.).

2-Acetat $C_9H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (DUPARC, STROESCOU, *Z. Kr.* **27**, 621; ST., *Bulet.* **5**, 14; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 372). F: 144—146°; schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol, in Äther und kaltem Eisessig, leicht in Chloroform, heißem Alkohol und Benzol (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 386). — $KC_9H_7O_7N_2$. Granatrote Prismen. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (K., B.).

Diacetat $C_{11}H_{10}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-5-oxy-2-acetoxy-1-methyl-benzol (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 387). — Farblose Nadeln (aus Eisessig) (K., B.). Krystallisiert aus Benzol monoklin prismatisch (STROESCOU, *Bulet.* **5**, 15; *Z. Kr.* **30**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 372). F: 154—157° (K., B.).

Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_3S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2SO$. *B.* Aus Methyl-m-tolyl-äther, SO_2 und $AlCl_3$ bei 0° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 756). — Prismen (aus Alkohol). F: 83—84°. Löslich in heißem Essigester oder Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Lösung.

Tris-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-sulfoniumchlorid, 4.4'.4''-Trimethoxy-2.2'.2''-trimethyl-triphenylsulfoniumchlorid $C_{24}H_{27}O_3ClS = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_3SCl$. *B.* Aus Methyl-m-tolyl-äther, SO_2 und $AlCl_3$ bei 0° (S., LE R., *Soc.* **93**, 756). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{27}O_3S \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbige Platten. F: 138—140°.

4. ***2.6-Dioxy-1-methyl-benzol, 2.6-Dioxy-toluol, 2-Methyl-resorcin*** $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-6-amino-toluol durch Diazotieren in Schwefelsäure und Verkochen der Lösung (ULLMANN, *B.* **17**, 1963). Aus 2-Oxy-4-methoxy-3-methylbenzoesäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 906). — Krystalle. Schmilzt bei 116—121°; Kp_{760}: 264° (unkorr.); Kp_{16}: 168°; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser, löslich in Benzol; $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung rotviolett (HE., W., HA.).

5. ***3.4-Dioxy-1-methyl-benzol, 3.4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-brenzcatechin, Homobrenzcatechin*** $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *V.* Im Kienruß (BÉHAL, DESVIGNES, *Bl.* [3] **9**, 144). — *B.* Durch Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Kresol in alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* **4**, 121). Beim Erhitzen von Kreosol (s. u.) mit konz. Jodwasserstoffsäure (MÜLLER, *J.* **1864**, 525; TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2025). Bei der Einw. von gasförmigem Jodwasserstoff auf Kreosol bei 160° (B., D.) oder bei 180° (COUSIN, *C. r.* **115**, 234). Bei der Einw. von gasförmigem Bromwasserstoff auf Kreosol auf dem Wasserbade (C., *A. ch.* [7] **13**, 519, 520). Beim Kochen einer Lösung von Kreosol in Eisessig mit 48 %iger Bromwasserstoffsäure (DE VRIES, *R.* **28**, 278). Beim Erhitzen von Kreosol mit $AlCl_3$ auf 210° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533). Beim Schmelzen von Kreosol mit Kaliumhydroxyd (T., K.). Aus Homobrenzcatechincarbonat $CH_3 \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ mit 50 %igem wäßr. Pyridin (PAULY, *B.* **42**, 422). Man reduziert 3-Nitro-4-oxy-toluol mit Zinn und Salzsäure zum Amin, diazotiert und verkocht (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2983). Bei der trocknen Destillation von Berberinsäure (Syst. No. 1106) (PERKIN, *Soc.* **55**, 90). Bei der trocknen Destillation des primären Calciumsalzes der 3.4-Dioxy-phenylessigsäure (Syst. No. 1106) (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 210). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin) (DE V.); Prismen (aus Benzol) (PA.). F: 65° (korr.) (PA.), 65° (DE V.). Sublimiert in Blättchen (DE V.). Kp: 251° (korr.) (PA.); Kp_{755}: 251—252° (B., D.); Kp_{190}: 210—215° (C.); Kp_{20}: 143—146° (korr.) (PA.). $D_4^{73,6}$: 1,1287 (DE V.). Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Ligroin (DE V.). $n_\alpha^{73,6}$: 1,5373; $n_D^{73,6}$ 1,5425; $n_\beta^{73,6}$: 1,5560 (DE V.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **89**, 1239. — Festes Homobrenzcatechin ist an der Luft beständig (DE V.). Die wäßr. Lösung bleibt an der Luft einige Zeit farblos und nimmt auf Zusatz von Natronlauge eine rote oder braune Färbung an (DE V.). Reduziert Silbernitrat und FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (T., N.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. KOH in methylalkoholischer Lösung auf Homobrenzcatechin entstehen beide Monomethyläther neben dem Dimethyläther (C., *A. ch.* [7] **13**, 522). — Homobrenzcatechin gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Ammoniak in Rot übergeht (DE V.). Farbenreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *C.* **35 II**, 432.

4-Oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol, Kreosol $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Buchenholzes, ist daher im Buchenholzkreosot enthalten (HLASIWETZ, *A.* **106**, 339). Bei der Destillation von Nadelholz (Pinus silvestris), ist daher im Nadelholzteer enthalten (STRÖM, *Ar.* **237**, 537; vgl. NENCKI, SIEBER, *A. Pth.* **33**, 8, 13). Bei der trocknen Destillation (unter 22 mm Druck) von Guajac-Harz (Syst. No. 4745) neben anderen Produkten (RICHTER, *Ar.* **244**, 97; vgl. HLASIWETZ, *A.* **106**, 362). Durch trockne Destillation von Eriodictyonon (Syst. No. 851) (MOSSLER, *A.* **351**, 252). Bei der trocknen Destillation von 4-oxy-3-methoxy-phenylessigsaurem Calcium mit Calciumhydroxyd (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 206). — *Darst.* Die bei etwa 217—222° siedenden Anteile des Buchenholzkreosotes werden in dem gleichen Volumen Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen konz. wäßr. Natronlauge und dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Man schüttelt gut durch, hebt die Ätherschicht, die den größten Teil der indifferenten Öle enthält, ab und schüttelt die alkal. Lösung nochmals mit Äther durch. Dann säuert man mit verd. Schwefelsäure an und nimmt das freie Kreosol in Äther auf. Die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand destilliert. Die hierbei erhaltene Fraktion vom Siedepunkt 217—222° löst man in dem gleichen Volumen Äther, gibt das doppelte Volumen einer höchst konz. absol.-

alkoh. Kalilösung hinzu und stellt im verschlossenen Gefäß in Eiswasser. Das ausgeschiedene Kreosolkalium wird nach einer Stunde abgepreßt und mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Das Kreosol nimmt man mit Äther auf und destilliert (MENDELSOHN, Dissertation [Berlin 1877], S. 13). Abscheidung von Kreosol und Guajacol aus Kreosot in Form des Magnesiumsalzes: KUMPF, D. R. P. 87971; *Frdl.* **4**, 119, des Strontiumsalzes: BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 703, des Bariumsalzes: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 56003; *Frdl.* **2**, 11, 562, der Verbindungen mit Kaliumcarbonat: LEDERER, D. R. P. 94947; *C.* **1898** I, 540, von Verbindungen mit Salzen, wie Calciumchlorid, Natriumacetat: Chem. Werke BYK, D. R. P. 100418; *C.* **1899** I, 764; *Frdl.* **5**, 153. — Öl, das in einer Kältemischung zu Prismen vom Schmelzpunkt 5,5° erstarrt (DE VRIES, *R.* **28**, 282). Kp_{765}: 221—222° (B., CH.); Kp_{50}: 130—131° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1185); $Kp_{22,5}$: 113,5° (DE V.). D^0: 1,1112 (B., CH.); D_4^{25}: 1,0919 (DE V.); D_{15}^{15}: 1,0956; D_{20}^{20}: 1,0920; D_{25}^{25}: 1,0886 (P., *Soc.* **69**, 1185). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Wasser (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2025). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 247. n_α^{25}: 1,5303; n_D^{25}: 1,5353; n_β^{25}: 1,5483 (DE V.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1239. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MÜLLER, *J.* **1864**, 525; T., K.), bei der Einw. von gasförmigem Jodwasserstoff bei 160—180° (COUSIN, *C. r.* **115**, 234; BÉHAL, DESVIGNES, *Bl.* [3] **9**, 145) und von gasförmigem Bromwasserstoff bei 100° (COUS., *A. ch.* [7] **13**, 519, 520) Homobrenzcatechin. Homobrenzcatechin entsteht auch beim Kochen einer Eisessiglösung von Kreosol mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (DE V.), sowie ferner beim Erhitzen von Kreosol mit $AlCl_3$ auf 210° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533) und beim Schmelzen mit KOH (T., K.). Über die Veresterung von Kreosol mit höheren Fettsäuren vgl.: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 70483, 71446; *Frdl.* **3**, 855, 856. Beim Behandeln von Kreosol mit Natrium im Kohlensäurestrom entsteht Kreosolcarbonsäure $(CH_3)^3C_6H_2(O\cdot CH_3)^5(OH)^6CO_2H)^1$ (WENDE, *B.* **19**, 2325; vgl. auch ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). — Die alkoh. Lösung von Kreosol färbt sich mit einer Spur $FeCl_3$ blau, mit mehr $FeCl_3$ grün (DE V.).

$KC_8H_9O_2 + C_8H_{10}O_2 + H_2O$. Prismen oder Schuppen. Löslich in Alkohol und Äther; beim Auflösen in Wasser tritt Abscheidung von freiem Kreosol ein (HL.). — $KC_8H_9O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol und in heißem Äther (HL.). — $Ba(C_8H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen (HL.). — Verbindung von Kreosol mit Pikrinsäure $C_8H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (DE V.). F: 112° (korr.) (DE V.), 96° (v. GOEDIKE, *B.* **26**, 3045), 96,8° (ST.).

3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol, Isokreosol $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-3-amino-toluol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Lösung (LIMPACH, *B.* **22**, 350; DE VRIES, *R.* **28**, 289). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol oder durch Sublimation). F: 37—39° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1185), 35,5° (DE V.). Kp_{760}: 222—223° (korr.); Kp_{250}: 180—181° (P.). Mit Wasserdampf flüchtig (L.). D_{15}^{15}: 1,0973; D_{25}^{25}: 1,0905; D_{50}^{50}: 1,0819 (P.); $D_4^{38,5}$: 1,0742 (DE V.). $n_\alpha^{38,5}$: 1,5219; $n_D^{38,5}$: 1,5269; $n_\beta^{38,5}$: 1,5396 (DE V.). Magnetische Rotation: P., *Soc.* **69**, 1240. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit einer Spur $FeCl_3$ blau, mit etwas mehr $FeCl_3$ grün (DE V.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_8H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 87,5° (DE V.).

3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol, Homobrenzcatechindimethyläther, Homoveratrol $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Papaverin durch Kalischmelze (GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 705). Bei der Destillation von Buchenholz, findet sich daher im Buchenholzkreosot (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **8**, 1137). Aus Kreosolkalium durch mehrstündiges Kochen mit Methyljodid und Methylalkohol (T., M.). Aus Kreosol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1649; DE VRIES, *R.* **28**, 292). Aus Homobrenzcatechin durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in methylalkoholischer Lösung (COUSIN, *C. r.* **118**, 104; *A. ch.* [7] **13**, 524). — Prismen (aus Äther). F: 21° (DE V.). Kp: 218° (G.); Kp: 216—218° (C.); Kp: 216° (P., W.); Kp_{760}: 219—221° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1189); Kp_{25}: 128—130° (P., W.); Kp_{23}: 116—117° (DE V.). D^0: 1,0589 (C.); D_4^4: 1,0653; D_{15}^{15}: 1,0562; D_{25}^{25}: 1,0491 (P., *Soc.* **69**, 1189); D_4^{25}: 1,0509 (DE V.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (DE V.). n_α^{25}: 1,5209; n_D^{25}: 1,5257; n_β^{25}: 1,5383 (DE V.). — Wird von Kaliumpermanganat zu 3.4-Dimethoxy-benzoesäure oxydiert (T., M.).

3-Oxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-4-äthoxy-toluol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Einfließenlassen der Lösung in ein auf 135—140° erhitztes Gemisch von konz. Schwefelsäure und Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 103146; *C.* **1899** II, 502). — F: 58°.

3-Methoxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol, Kreosoläthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kreosolkalium und Äthyljodid (HLASIWETZ, *A.* **106**, 352). Aus

Kreosol, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (COUSIN, *C. r.* **116**, 105). — Flüssig. Kp: 223° bis 224°; D⁰: 1,032 (C.).

3.4-Diäthoxy-1-methyl-benzol, Homobrenzcatechindiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Homobrenzcatechin beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung (COUSIN, *C. r.* **116**, 105; *A. ch.* [7] **13**, 527). — Flüssig. Kp: 227—230°; Kp_{70}: 123—125°. D⁰: 1,0303.

3-Methoxy-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Kreosolacetat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Kreosol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, *B.* **9**, 418; T., MENDELSOHN, *B.* **10**, 58). — Flüssig. Kp: 246—248°. — Geht durch Behandeln mit heißer Kaliumpermanganatlösung in verd. Essigsäure und Verseifung des Reaktionsprodukts in Vanillinsäure über.

3-Methoxy-4-chloracetoxy-1-methyl-benzol, Kreosol-chloracetat $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 35 g Kreosol, 140 g Chloressigsäure und 70 g Pyridin unter Eiskühlung mit 42 g $POCl_3$ und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900** I, 270; E., HÜTZ, *Ar.* **240**, 639). — Schwach gelbliches Öl.

3.4-Diacetoxy-1-methyl-benzol, Homobrenzcatechindiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Homobrenzcatechin beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (COUSIN, *C. r.* **116**, 105; *A. ch.* [7] **13**, 528). — Flüssig. Kp: 260—264° (teilweise Zers.); Kp_{70}: 160—161°.

Kohlensäure-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-ester, Isokreosolcarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die Lösung des 3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzols in Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 72806; *Frdl.* **3**, 854). — F: 135°.

Kohlensäure-methylester-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolkohlensäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Kreosol durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852). — Siedet zwischen 266° und 272°.

Kohlensäure-äthylester-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Siedet zwischen 278° und 283° (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852).

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolcarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die Lösung von Kreosol in Natronlauge (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850). — F: 145° (v. H.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56).

Carbamidsäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolkohlensäureamid $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid auf 1 Mol.-Gew. Kreosol in Äther (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf ein Kreosolsalz und Behandlung des Reaktionsproduktes mit NH_3 (v. H.). — F: 140°.

2-Methoxy-4-methyl-phenoxyessigsäure, Kreosol-O-essigsäure, Kreosolglykolsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Kreosol und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali (LEDERER, D. R. P. 83538; *Frdl.* **4**, 1162). — Nadeln. F: 84—85°. Siedet gegen 275° unter teilweiser Zersetzung.

Diäthylaminoessigsäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-diäthylaminoacetat $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 46 g Kreosolchloracetat und 34 g Diäthylamin unter Eiskühlung (EINHORN, D. R. P. 105346; *C.* **1900** I, 270; E., HÜTZ, *Ar.* **240**, 639). — Öl. — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 176°. — $C_{14}H_{21}O_3N + HI$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 166—168°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124°.

Schwefelsäure-methylester-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolschwefelsäuremethylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorsulfonsäure-methylester und Kreosol bei Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1113). — Öl. Kp: 225°.

Schwefelsäure-äthylester-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolschwefelsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäure-äthylester und Kreosol bei Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1112). — Öl. Kp: 220°.

1¹-Chlor-3.4-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Benzollösung des 3.4-Dimethoxy-benzylalkohols (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3404). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—51°. — Wird durch kaltes Wasser

in den 3.4-Dimethoxy-benzylalkohol zurückverwandelt. Reagiert nicht mit Magnesium. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure himbeerrot.

2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5 g Homobrenzcatechin in 50 ccm Eisessig (COUSIN, *C. r.* **118**, 809; *A. ch.* [7] **13**, 530). Man behandelt salzsaures 3.4-Diamino-toluol in Eisessig mit Chlor und reduziert das entstandene Pentachlor-methyl-cyclohexendion (F: 90°) (Syst. No. 668) in heißem Eisessig mit Zinnchlorür (ZINCKE, BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 162). — Krystallisiert aus verd. Essigsäure in Nadeln mit Lösungsmittel, das beim Liegen an der Luft abgegeben wird (C.; Z., B., F.). Schmilzt frei von Lösungsmittel bei 179—180° (C.). Nicht unzersetzt flüchtig (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Eisessig (Z., B., F.). Gibt mit Salpetersäure in Eisessig 3.5.6-Trichlor-4-methyl-benzochinon-(1.2) (C.; Z., B., F.). Liefert in Eisessig mit Chlor das Pentachlor-methyl-cyclohexendion (F: 90°) zurück (Z., B., F.).

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzol mit Acetylchlorid (Z., B., F., *A.* **296**, 162). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kochendem Benzin.

2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_5O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Aus Homobrenzcatechin durch Einw. von Brom (COUSIN, *C. r.* **116**, 810), zweckmäßig in Eisessig (C., *A. ch.* [7] **13**, 534). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 162—164°. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig 3.5.6-Tribrom-4-methyl-benzochinon-(1.2).

5-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 540. — *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 11 g Homobrenzcatechin in 500 ccm Äther mit 4 ccm rauchender Salpetersäure (C., *C. r.* **115**, 234; *Bl.* [3] **9**, 53; *A. ch.* [7] **13**, 537). — Goldgelbe Blätter (aus Wasser). F: 79—80°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Dimethyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-benzol durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 539). — Weiße Nadeln. F: 56—58°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Oxydation mit $KMnO_4$ führt zur 5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure.

6-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 545. — *B.* Man löst 10 g Homobrenzcatechin in 300 ccm Wasser, gibt 20 g $NaNO_2$ und schnell 50 ccm 20%ige Schwefelsäure hinzu (C., *A. ch.* [7] **13**, 542; vgl. *C. r.* **115**, 235; *Bl.* [3] **9**, 53). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt nicht unzersetzt gegen 180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzin, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_7H_6O_4N + H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

Dimethyläther, Nitrohomoveratrol $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-benzol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 544). Durch Nitrieren von Homoveratrol (C.). Bei 5 Minuten langem Kochen von Nitropapaverin-jodmethylat (Syst. No. 3176) mit 33%iger Kalilauge, neben 6.7-Dimethoxy-N-methyl-isochinolon (PSCHORR, STAEHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1932). Aus Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{19}O_9N$ (Syst. No. 1105) durch Zersetzung mit Alkalilauge, neben 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-dibenzyl und 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure (GILBODY, PERKIN, *Soc.* **81**, 1050; v. KOSTANECKI, PAUL, *B.* **35**, 2609). Ähnlich aus Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{21}O_{10}N$ (Syst. No. 1135) (PE., *Soc.* **81**, 1065). Bei der Einw. von Kali auf Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylonnitrat („Dinitrotetramethylhämatoxylon") $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (Syst. No. 2843), neben 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-dibenzyl und der Säure $(CH_3 \cdot O)_2^{3.4}C_6H_2(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^2(CO_2H)^1$ (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 2319; H., Po., VOTOČEK, *M.* **25**, 890). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 120° (v. K., PA.), 118—120° (H., Po., V.), 118° (G., PE.), 118° (korr.) (PSCH., ST., SI.), 117° (C.). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (G., PE.).

4-Methoxy-3-sulfhydryl-1-methyl-benzol, 6-Methoxy-3-methyl-thiophenol, 6-Methoxy-3-methyl-phenylmercaptan $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_3(SH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Methoxy-3-methyl-benzolsulfinsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). — Kp: 244—245° (G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 532.

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-3-sulfhydryl-1-methyl-benzol, CH_3I und alkoh. Kalilauge bei 100° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147, 1149). — Nadeln. F: 31,5°.

Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_3S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2SO$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther, SO_2

und $AlCl_3$ bei 0° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 759). — Prismen. F: 133—134°. Löslich in heißem Essigester oder Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure tiefviolette Lösung. — Mit Methyl-p-tolyl-äther entsteht in konz. Schwefelsäure Tris-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumsulfat.

Tris-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, 6.6'.6''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylsulfoniumhydroxyd $C_{24}H_{28}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_3S \cdot OH$. *B.* Das Sulfat entsteht aus Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd und Methyl-p-tolyl-äther in konz. Schwefelsäure (SMILES, LE ROSSIGNOL. *Soc.* **93**, 759). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{27}O_3S \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbiger Niederschlag. F: 230—231°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-disulfid, 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-3-sulfhydryl-1-methyl-benzol in Natronlauge mit Jod (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). — Tafeln (aus Alkohol). F: 64,5°.

6. ***3.5-Dioxy-1-methyl-benzol, 3.5-Dioxy-toluol, 5-Methyl-resorcin, Orcin*** $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *V.* Angaben über das Vorkommen von freiem Orcin in Orseilleflechten (RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1101) sind von HESSE (*B.* **37**, 4694; *J. pr.* [2] **70**, 500) widerlegt worden.

B. Aus 3.5-Dibrom-toluol durch Kalischmelze bei 280—300° (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2992). Aus 5-Brom-3-oxy-toluol durch Kalischmelze (NEV., WIN., *B.* **15**, 2991). Aus 3-Oxy-5-amino-toluol durch Diazotieren und Erwärmen der Lösung (NEV., WIN., *B.* **15**, 2987). Beim Schmelzen von 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) mit Ätzkali, neben anderen Produkten (VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 366). Aus 5-Chlor- oder 5-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) durch Kalischmelze bei 280—300° (NEV., WIN., *B.* **15**, 2990). Aus dem Alkalisalz der Toluol-disulfonsäure-(3.5) durch Erhitzen mit Kali auf 280—320° (NEV., WIN., *B.* **15**, 2993). Beim Erhitzen von 3.5-dioxy-phenylessigsaurem Silber im Kohlensäurestrom (Syst. No. 1106) (CORNELIUS, v. PECHMANN, *B.* **19**, 1451). Orcin entsteht aus Orsellinsäure (4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure; Syst. No. 1106) beim Schmelzen (HESSE, *A.* **117**, 312), beim Kochen mit Wasser (STENHOUSE, *A.* **66**, 62), beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser oder Barytwasser (STEN., *A.* **66**, 62) sowie beim Kochen mit Alkohol (HESSE, *A.* **139**, 36). Orcin wird auch bei der Zersetzung gewisser aus Flechten isolierbarer Orsellinsäurederivate (Syst. No. 1106), z. B. Erythrin, sowie aus gewissen Flechtenstoffen von bisher nicht aufgeklärter Konstitution (Syst. No. 4864), z. B. Cetrarsäure erhalten. Aus Paraorsellinsäure (2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure; Syst. No. 1106), bei längerem Kochen mit Wasser oder bei der Destillation (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 237, 240). Durch Erhitzen von Paraorsellinsäureäthylester mit 10%iger Kalilauge (LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1970). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von 2.6-Dimethyl-γ-pyron $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH:C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 2461) mit Barytlösung, neben anderen Produkten (COLLIE, MYERS, *Soc.* **63**, 124). Beim Erhitzen von Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ (Syst. No. 2491) mit sehr konz. Natronlauge auf 150°, neben anderen Produkten (CO., MY., *Soc.* **63**, 125). Beim Schmelzen von Socotra-Aloe (Syst. No. 4742) mit Ätzkali (HLASIWETZ, *A.* **134**, 288).

Darst. Man kocht Erythrin mit einem geringen Überschuß von Kalkmilch $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler, filtriert, leitet in das Filtrat CO_2 oder neutralisiert genau mit Schwefelsäure und verdampft fast bis zur Trockne. Man extrahiert den Rückstand mit siedenden Benzolkohlenwasserstoffen (Kp: 110—150°), die nur das Orcin aufnehmen und entzieht es der Lösung durch Schütteln mit wenig Wasser (STENHOUSE, *A.* **149**, 291). Rohes Orcin kann durch Destillation gereinigt werden (LAMPARTER, *A.* **134**, 256), zweckmäßig bei vermindertem Druck (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **6**, 186). — Darstellung des Orcins aus Toluol und Toluolderivaten: VOGT, HENNINGER, *Bl.* [2] **21**, 373; WINTHER, D. R. P. 20713; *Frdl.* **1**, 564.

Eigenschaften. Orcin krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser (STENHOUSE, *A.* **68**, 100). Monoklin prismatisch (MILLER, *A.* **66**, 103; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 370). D_4 (wasserhaltig): 1,2895 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). Wird durch fraktionierte Destillation oder langes Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei erhalten (STEN., *A.* **66**, 101; NEV., WIN., *B.* **15**, 2989). Krystallisiert frei von Lösungsmittel aus Chloroform in Blättchen und aus Benzol in Nadeln oder Prismen (NEV., WIN., *B.* **15**, 2987, 2991). Das wasserhaltige Orcin beginnt bei etwa 56° zu schmelzen; der Endpunkt des Schmelzens ist schwankend (NEV., WIN.). Das wasserfreie Orcin schmilzt bei 106,5—108° (NEV., WIN.). Wasserfreies Orcin siedet bei raschem Erhitzen unzersetzt bei 287—290° (DUMAS, *A.* **27**, 143; LAMPARTER, *A.* **134**, 256). Wasserfreies Orcin sublimiert im Kohlensäurestrom oder unter vermindertem Druck in Nadeln (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **6**, 186). Orcin besitzt süßen Geschmack (ROBIQUET, *A. ch.* [2] **42**, 245; **58**, 325; *A.* **15**, 290). Orcin löst sich leicht in Wasser (vgl. ROB., *A. ch.* [2] **42**, 239, 240). Wärmetönung beim Lösen des wasser-

freien Orcins in Wasser: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* **100**, 588; *A. ch.* [6] **7**, 106. Die wäßr. Lösung wird durch Kochsalz gefällt (LAM., *A.* **134**, 257; DE LUYNES, *J.* **1888**, 468). Orcin ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, sehr wenig in Petroläther und Ligroin (LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1971). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 824,72 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 315). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 318. Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 294. Salzbildungsvermögen: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **83**, 734. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* **100**, 588; *A. ch.* [6] **7**, 106.

Chemisches Verhalten. Orcin ist in reinem Zustande farblos und bleibt bei Ausschluß saurer oder alkal. Dämpfe unbegrenzt lange farblos (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **6**, 185, 186). Beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Orcin an der Luft, schneller bei Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf diese Lösung bilden sich Orcein $C_{28}H_{24}O_7N_2$ (S. 885—886), die Verbindung $C_{21}H_{19}O_5N$ (S. 886) und ein lackmusartiger Farbstoff (ZULKOWSKI, PETERS, *M.* **11**, 230; HERZIG, WENZEL, *M.* **24**, 884; vgl. ROBIQUET, *A. ch.* [2] **42**, 249; **58**, 325; *A.* **15**, 292; DE LUYNES, *J.* **1864**, 550, 551; LIEBERMANN, *B.* **8**, 1649). Orcin reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (SCHUNCK, *A.* **54**, 271). Bei längerem Kochen von Orcin mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure (SCHUNCK, *A.* **54**, 270). Beim Erhitzen von Orcin mit Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und Kresol (DE LUYNES, *J.* **1871**, 480). Orcin wird in kochender wäßr., $NaHCO_3$ enthaltender Lösung von Natriumamalgam bei gleichzeitigem Einleiten von CO_2 zu 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5) (Syst. No. 667) reduziert (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1801). Leitet man Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Orcin in Eisessig, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt gelb zu werden, so erhält man 2.4.6-Trichlor-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (s. S. 888) (ZINCKE, *B.* **26**, 318). Bei längerer Einw. von Chlor erhält man 2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Pentachlororcin", Syst. No. 668) (ZI., *B.* **26**, 317). Letzteres bildet sich auch, wenn man in 35 Tle. Salzsäure (D: 1,17) 4 Tle. gepulvertes chlorsaures Kalium und eine Lösung von 2 Tln. Orcin in 7 Tln. Salzsäure abwechselnd portionsweise einträgt (STENHOUSE, *A.* **163**, 175). Versetzt man eine Lösung von 3 g Orcin in 10 g Eisessig mit 160—180 g Chlorkalklösung (mit 3,5—3,6% ClOH), so erhält man 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 738) (ZI., *B.* **28**, 322; vgl. STEN., *A.* **163**, 181). Behandelt man Orcin in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom, so erhält man das 2 oder 4-Brom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (LAMPARTER, *A.* **134**, 258). Gibt man zu einer konz. wäßr. Orcinlösung Bromwasser, solange noch Einw. stattfindet, so erhält man 2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (STEN., *A.* **88**, 96; LAM., *A.* **134**, 257). Wärmetönung bei dieser Bildung von 2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol: WERNER, BERTHELOT, *Bl.* [2] **43**, 544; *A. ch.* [6] **7**, 120. Ebendieses Tribromdioxymethylbenzol entsteht, wenn man Orcin in Schwefelkohlenstofflösung unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser mit Brom behandelt (STEN., GROVES, *A.* **203**, 298). Gibt man eine wäßr. Lösung von 1 Tl. Orcin zu einem Gemisch von 7 Tln. Brom und 200 Tln. Wasser, so erhält man 2.4.4.6.6-Pentabrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Pentabromorcin", Syst. No. 668) (STEN., *A.* **163**, 180). Orcin liefert in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Jod und Bleioxyd das 2 oder 4-Jod-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (STEN., *A.* **171**, 310). Gibt in wäßr. Lösung mit Chlorjod 2.4.6-Trijod-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (STEN., *A.* **134**, 212). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Orcin in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Amylnitrit, so erhält man das Kaliumsalz des Nitroso-orcins (CH_3:N = 1:2) (Syst. No. 774) (HENRICH, *B.* **29**, 989; *M.* **18**, 142; vgl. KRAEMER, *B.* **17**, 1883; NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 723). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Orcin in alkoh. Lösung mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. Amylnitrit unter Kühlung, so erhält man das Dikaliumsalz des Dinitroso-orcins (CH_3:N:N = 1:2:4) (Syst. No. 716) (HENR., *M.* **18**, 155). Dinitroso-orcin entsteht auch, wenn man eine Lösung von 7 g Orcin und 7 g $NaNO_2$ in 50 g Wasser in eine gekühlte Mischung von 10 g konz. Schwefelsäure und 500 g Wasser einträgt (HENR., *B.* **37**, 1412; vgl. STEN., GROV., *A.* **188**, 353). Bei der Einw. von salpetrigsäurehaltiger oder rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Orcin entstehen Orcirufin $C_{14}H_{11}O_3N$ (Syst. No. 4251), 2-Nitro- und 4-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (WESELSKY, *B.* **7**, 439; NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 720; HENR., W. MEYER, *B.* **38**, 886). Über die Einw. von Königswasser und von Bromwasserstoff-Salpetersäure auf Orcin vgl. REYMANN, *B.* **13**, 811; BRUNNER, CHUIT, *B.* **21**, 2483. Orcin läßt sich durch Salpetersäure und Schwefelsäure in 2.4.6-Trinitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol überführen (STEN., *J.* **1871**, 481; *Z.* **1871**, 227; MERZ, ZELLER, *B.* **12**, 2038). Beim Erwärmen einer Lösung von Orcin in viel konz. Schwefelsäure auf 60—80° erhält man Orcindisulfonsäure (Syst. No. 1563) (HESSE, *A.* **117**, 324). Verschmilzt man Orcin mit 6 Tln. Ätznatron, bis das nach längerer Zeit auftretende heftige Schäumen nachläßt, so erhält man 15—16% Resorcin, ca. 1,5% Phloroglucin, 1—1,5% Brenzcatechin und 0,5% einer Verbindung $C_{12}H_6(OH)_4$ (Syst. No. 597); bei weiter fortgesetztem Schmelzen resultiert fast nur Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 645). Einw. von Chlorschwefel auf Orcin: STEN., *A.* **149**, 293.

Kocht man eine Lösung von 1 Tl. wasserfreiem Orcin, 1 Tl. KOH und 3 Tln. Methyljodid in Methylalkohol 6 Stdn., so erhält man Orcin-mono- und -dimethyläther (TIEMANN, STRENG, *B.* **14**, 2001; vgl. DE LUYNES, LIONET, *J.* **1867**, 737). Gibt man zu einer Lösung von 50 g Orcin und 100 g KOH in Methylalkohol allmählich Methyljodid, erwärmt bis zum Eintritt der neutralen Reaktion auf dem Wasserbade, fügt nochmals die gleichen Mengen KOH und Methyljodid hinzu und erwärmt wiederum, so erhält man Orcindimethyläther, 3.5-Dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.6) (Syst. No. 668) und andere Produkte (KRAUS, *M.* **12**, 195). Erwärmt man 50 g Orcin mit einer aus 30 g Natrium und 250 g Äthylalkohol bereiteten Natriumäthylatlösung und 300 g Methyljodid 80—100 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6) („Tetramethylorcin", Syst. No. 668), 2-Oxy-6-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, eine Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (S. 886) und eine Verbindung $(C_3H_4O)_x$ (S. 886), neben öligen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 797; vgl. HERZ., WENZ., *M.* **24**, 910). Erwärmt man eine Lösung von 5 Tln. Orcin und 40—50 Tln. KOH in 200—250 Tln. Wasser mit 20 bis 24 Tln. Chloroform, bis dieses fast vollständig verschwunden ist, so erhält man 4.6-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd (Orcylaldehyd) (Syst. No. 775), α-Orcindialdehyd und β-Orcindialdehyd (Syst. No. 799) (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* **12**, 1000). Erwärmt man eine Lösung von 10 g Orcin in 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung mit 80 ccm 10%iger Natronlauge und 6—8 ccm Chloroform zum gelinden Sieden, so erhält man neben anderen Produkten Orcinaurin $C_{22}H_{18}O_5$ (Syst. No. 2560) (SCHWARZ, *B.* **13**, 543; GRIMAUX, *Bl.* [3] **5**, 465). Bei der Kondensation von 2 Mol.-Gew. Orcin mit der 1 Mol.-Gew. Formaldehyd entsprechenden Menge 40%iger Formaldehydlösung in Gegenwart von verd. Schwefelsäure entsteht 4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 597) (MÖHLAU, KOCH, *B.* **27**, 2890). Über eine aus Orcin und Acetaldehyd entstehende Verbindung $C_{18}H_{20}O_4$ (?) s. S. 886. Orcin gibt bei Einw. von Methyl-acetylaceton und HCl 7-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-benzopyroxoniumchlorid (Formel I) (Syst. No. 2402) (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1795). Beim Kochen von Orcin mit Chinondichlordiimid in Alkohol entsteht das salzsaure Salz des Orcirufamins $C_{13}H_{10}O_2N_2$, dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-7-amino-4-methyl-phenoxazin (Formel II) (Syst. No. 4382) entspricht

I. HO· [Benzolring] Cl · O ⟍ C·CH₃ / C·CH₃ ; CH₃ CH₃ — II. HO– [Ring] CH₃ NH O [Ring] –NH₂

(NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**, 723). Beim Erwärmen von 1 Tl. wasserfreiem Orcin mit 1 Tl. Ameisensäure und 2 Tln. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade entsteht Orcinaurin (Syst. No. 2560) (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 277). Leitet man HCl in eine Lösung von Orcin in wasserfreiem Äther, die mit wasserfreier Blausäure versetzt ist, und löst das Reaktionsprodukt in heißem Wasser, so erhält man den Orcylaldehyd (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 279; vgl. GAT., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768). Beim Hinzufügen von 18 g $POCl_3$ zu einem Gemenge von 9 g wasserfreiem Orcin und 13,5 g Eisessig bei 100—110° entsteht Methyl-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-keton (Orcacetophenon, Syst. No. 775) (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 59). Beim Erhitzen von 10 g wasserfreiem Orcin mit 15 g Eisessig und 20 g $ZnCl_2$ auf 190—195° entsteht neben anderen Produkten Orcacetein (Anhydro-5-oxy-4.7-dimethyl-2-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-benzopyranol) $C_{18}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2443) (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 55; vgl. BÜLOW, *B.* **36**, 733; LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4039). Orcin gibt beim Erhitzen mit Phthalsäure-

III. CH₃· [Ring] O [Ring] ·CH₃ ; OH C OH ; O·CO·C₆H₄ — IV. HO· [Ring] O [Ring] ·CH₃ ; CH₃ C OH ; O·CO·C₆H₄

V. HO· [Ring] O [Ring] ·OH ; CH₃ C CH₃ ; O·CO·C₆H₄

anhydrid in Gegenwart eines Kondensationsmittels wie konz. Schwefelsäure α- und β-Orcinphthalein (Formel III oder IV) (Syst. No. 2835) in ungefähr gleichen Mengen neben wenig γ-Orcinphthalein (Formel V); letzteres entsteht bei Verwendung von glasiger Phosphorsäure als Kondensationsmittel in relativ größeren Ausbeuten (R. MEYER, H. MEYER, *B.*

29, 2628; vgl. BAEYER, E. FISCHER, A. 183, 63, 74; KNECHT, A. 215, 83). Orcin gibt beim Kochen seiner wäßr. Lösung mit $KHCO_3$ Paraorsellinsäure (BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, B. 18, 1986; HERZIG, WENZEL, M. 27, 788); dieselbe Säure bildet sich beim Erhitzen der Monokaliumverbindung des Orcins (erhalten durch Verschmelzen von 1 Mol.-Gew. Orcin mit 1 Mol.-Gew. KOH) im trocknen Kohlendioxyd auf 230—260° (SCHWARZ, B. 13, 1643). Über eine aus Orcin und Chlorameisensäureester in Gegenwart von KOH erhältliche Verbindung $C_{15}H_{12}O_4$ s. S. 886. Übergießt man ein erwärmtes Gemenge von 3 Tln. wasserfreiem Orcin und 2 Tln. Acetessigester mit wenig konz. Schwefelsäure, so entsteht 7-Oxy-4.5-dimethyl-cumarin oder 5-Oxy-4.7-dimethyl-cumarin (Syst. No. 2511) (WITTENBERG, J. pr. [2] 28, 69; v. PECHMANN, COHEN, B. 17, 2188). Analog verläuft die Reaktion zwischen Orcin und α-Chlor-acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei niederer Temperatur (v. PECH., HANKE, B. 34, 359). Orcin liefert beim Kochen mit α-Chlor-acetessigester und alkoh. Natriumäthylatlösung Oxy-dimethyl-cumaron-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2614) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, B. 42, 903). Orcin reagiert in wäßr. Lösung mit Benzoldiazoniumnitrat unter Bildung von Dioxy-methyl-azobenzol $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)^2(OH)_2^{1.6}$ oder $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)^4(OH)_2^{3.5}$ (Syst. No. 2126) (TYPKE, B. 10, 1579). Über die Kuppelung von Orcin mit Diazoniumverbindungen vgl. ferner ORTON, EVERATT, Soc. 83, 1012. Orcin liefert beim Erwärmen mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Diazoaminobenzol in Alkohol 3.5-Dioxy-2.4- oder 2.6-bis-benzolazo-1-methyl-benzol (Syst. No. 2126) (SIMON, A. 329, 304). — Giftwirkung des Orcins auf Pflanzen: TRUE, HUNKEL, Bot. Zentralblatt 78 [1898], 366.

Farbenreaktionen. Eine wäßr. Orcinlösung färbt sich mit Chlorkalk intensiv rot, dann braun und schließlich gelb (STENHOUSE, A. 88, 95; NEVILE, WINTHER, B. 15, 2990; LIPP, SCHELLER, B. 42, 1971). Orcin gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung (NEV., WIN., B. 15, 2990; LIPP, SCHELLER, B. 42, 1971). Farbenreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, Chem. N. 91, 125; Bl. [3] 33, 715; G. 35 II, 432. Schüttelt man in gleicher Menge Schwefelsäure gelöstes Orcin mit konz. Schwefelsäure, der vorher 5% festes Kaliumnitrit zugesetzt wurden, so färbt sich die Lösung purpurrot (LIEBERMANN, B. 7, 247. 806, 1100). Beim Erwärmen von Orcin mit 5%iger Alkalilauge und Chloroform entsteht eine rote Lösung, die nach starker Verdünnung intensiv grüngelb fluoresciert (Bildung von Orcinaurin, s. S. 884) (SCHWARZ, B. 13, 543; NEV., WIN., B. 15, 2990; LIPP, SCHELLER, B. 42, 1971). Diese Reaktion eignet sich zur Erkennung von Flechten, welche Orcin abspaltende Verbindungen enthalten (SCHWARZ, B. 13, 543). Orcin gibt in wäßr. Lösung beim Zutröpfeln einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine scharlachrote, dann orangegelbe Färbung (CANDUSSIO, Ch. Z. 24, 300). Orcin färbt sich mit vanillinhaltiger konz. Schwefelsäure (HESSE, B. 37, 4694; J. pr. [2] 70, 500), sowie mit vanillinhaltiger konz. Salzsäure (HESSE, J. pr. [2] 70, 500 Anm. 2) rot.

Quantitative Bestimmung. Man setzt zu einer sehr verd. Orcinlösung überschüssiges Bromwasser von bekanntem Bromgehalt, wodurch 2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol ausfällt, gibt Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das durch das unverbrauchte Brom ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat; das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Orcingehalts von Flechten (REYMANN, B. 8, 790). — Bestimmung von Orcin in Roccella tinctoria: WATT, C. 1908 II, 639.

$NH_4C_7H_7O_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 25—35 g Orcin in 100 g Äther (DE LUYNES, A. ch. [4] 8, 192). Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. Die Krystalle verändern sich nicht im Vakuum oder in trocknem Sauerstoff. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Verfärbung. — $NaC_7H_7O_2$ (DE FORCRAND, A. ch. [7] 5, 280). — $Na_2C_7H_6O_2 + H_2O$ (?). Prismen (KUNZ-KRAUSE, Ar. 238, 545). — Basisches Bleisalz. Vgl. darüber DUMAS, A. 27, 140.

Verbindung von Orcin mit Pikrinsäure $C_7H_8O_2 + C_6H_3O_7N$. Orangerote Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther; zerfließt an der Luft; wird durch Benzol in seine Komponenten zerlegt (DE LUYNES, J. 1868, 467).

Umwandlungsprodukte des Orcins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Orcein $C_{28}H_{24}O_7N_2$. Zur Zusammensetzung vgl. indessen HERZIG, WENZEL, M. 24, 885. — Ist der Hauptbestandteil des Orseille-Farbstoffes (ROBIQUET, A. ch. [2] 58, 325; A. 15, 290; KANE, A. 39, 38; ZULKOWSKI, PETERS, M. 11, 230). — *B.* Beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Orcin an der Luft, neben einer gelben Verbindung $C_{21}H_{19}O_5N$ (S. 886) und einem lackmusartigen Farbstoff (Z., P., M. 11, 231; vgl. R.; DUMAS, A. 27, 145; K.; LIEBERMANN, B. 7, 247; 8, 1649). Die Bildung des Orceins erfolgt schneller, wenn man 100 Tle. krystallisiertes Orcin mit 200 Tln. 22%igem wäßr. Ammoniak und 1200 Tln. 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung stehen läßt (Z., P., M. 11, 240). Man verjagt das überschüssige Ammoniak größtenteils durch Erwärmen auf dem Wasserbade, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach an, filtriert die niedergeschlagenen Farbstoffe ab, engt das Filtrat

ein und fällt die noch gelösten Farbstoffanteile durch Kochsalz aus; dem gesamten Rohfarbstoff entzieht man die Verbindung $C_{21}H_{19}O_5N$ durch Äther, dem verbliebenen Rückstand das Orcein durch kochenden Alkohol; ungelöst bleibt die lackmusähnliche Verbindung (Z., P., *M.* 11, 233). — Braunes Pulver (Z., P.). Amorph (H., W.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure mit carminroter Farbe, die auf Zusatz von Alkalien blauviolett wird (Z., P.).

Verbindung $C_{21}H_{19}O_5N$. *B.* s. S. 885 bei Orcein. — Braunes Pulver mit grünem Metallglanze. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in heißem mit orangegelber Farbe, löslich in Äther, viel leichter in Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (Z., P., *M.* 11, 236).

Resorcein $C_{26}H_{20}O_7N_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 142 Tln. krystallisiertem Orcin, 110 Tln. Resorcin, 504 Tln. 22%igem Ammoniak und 3400 Tln. 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (Zulkowski, Peters, *M.* 11, 242). — Bronzeglänzende Masse. Sehr leicht löslich in wäßr. Alkohol mit Fuchsinfarbe, die durch Alkalien in Blau übergeht. In konz. Schwefelsäure blau löslich.

Verbindung $(C_3H_4O)_x$. *B.* Neben anderen Produkten aus Orcin, Methyljodid und äthylalkoholischem Natriumäthylat auf dem Wasserbade (Herzig, Wenzel, *M.* 27, 797; vgl. H., W., *M.* 24, 910). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. zwischen 187° und 192°. Fast unlöslich in Benzol. Löslich in wäßr. Alkalien.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (Dimethylorcin ?). *B.* Neben anderen Produkten aus Orcin, Methyljodid und äthylalkoholischem Natriumäthylat auf dem Wasserbade (Herzig, Wenzel, *M.* 27, 797; vgl. H., W., *M.* 24, 910). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—147°. Siedet unter 17 mm Druck zwischen 160° und 170°. Löslich in wäßr. Alkalien.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_4$ (?). *B.* Durch Vermischen äquivalenter Mengen Orcin und Acetaldehyd, gelöst in der achtfachen Menge absoluten Alkohols, mit 3 Tropfen konz. Salzsäure und Erwärmen zum Kochen (Michael, Comey, *Am.* 5, 349; vgl. dazu Möhlau, Koch, *B.* 27, 2891). — Gelbliche Tafeln. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in Natronlauge oxydiert sich rasch an der Luft.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_4$. *B.* Man läßt Chlorameisensäureäthylester zu einem Gemisch von Orcin und gepulvertem Kaliumhydroxyd tropfen, führt die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende und destilliert das erhaltene Öl (Bender, *B.* 13, 700). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Schwer löslich in absol. Alkohol.

Funktionelle Derivate des Orcins.

3-Oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol, Orcinmonomethyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Tl. wasserfreiem Orcin, 1 Tl. KOH und 3 Tln. Methyljodid in Methylalkohol, neben Orcindimethyläther (Tiemann, Streng, *B.* 14, 2001; vgl. de Luynes, Lionet, *J.* 1867, 737). Aus 1 Mol.-Gew. wasserhaltigem Orcin in Alkohol durch 1,2 Mol.-Gew. Methyljodid und eine 1 At.-Gew. Natrium enthaltende Natriumäthylatlösung, neben anderen Produkten (Henrich, *M.* 22, 239; vgl. H., *M.* 18, 173). Durch Methylierung von Orcin in 10%iger Natronlauge mit Dimethylsulfat (Henrich, Nachtigall, *B.* 36, 889). — Krystalle (aus 1 Tl. Benzol + 9 Tln. Ligroin). F: 63° (H., Roters, *B.* 41, 4212). Kp_{15}: 144—146°; Kp_{734}: 261°; schwer löslich in Wasser und Petroläther (H., *M.* 16, 175). Löst sich in Wasser schwerer als Orcin (H., R.). Löst sich in Alkalien langsam (H., *M.* 16, 175). — Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff einen Dibrom-orcin-monomethyläther vom Schmelzpunkt 113° (H., R.), mit Bromwasser in Äther oder wäßr. Alkohol einen Dibrom-orcin-monomethyläther vom Schmelzpunkt 146° (T., St.). Liefert mit salpetriger Säure (aus 1 oder 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und H_2SO_4) Nitroso-orcin-monomethyläther [5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2), Syst. No. 774] (H., *M.* 16, 177; H., Nachtigall, *B.* 36, 892). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man auf Orcinmonomethyläther in alkoh. Kalilauge (1 Mol.-Gew. KOH enthaltend) 1 Mol.-Gew. Amylnitrit einwirken läßt und das erhaltene Kaliumsalz mit Säure zersetzt (H., *M.* 16, 177). Läßt man auf Orcinmonomethyläther 2 Mol.-Gew. Amylnitrit und KOH in Alkohol einwirken und zerlegt das entstandene Kaliumsalz, so erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 184—185°, welche keine Dinitrosoverbindung ist (H., *M.* 18, 178). Orcinmonomethyläther liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,515) in absol.-äther. Lösung bei 0° 2-Nitro-5-oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol und 2-Nitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol (H., N.).

3.5-Dimethoxy-1-methyl-benzol, Orcindimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* s. auch bei Orcinmonomethyläther. Aus Orcin mit Dimethylsulfat und Alkali (Ludwinowsky, Tambor, *B.* 39, 4039). Durch Methylierung des Orcinmonomethyläthers in Wasser mit Dimethylsulfat (Richter, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 17, 160). — Öl. Kp: 244° (Tiemann, Streng, *B.* 14, 2001); Kp_{720}: 222° (L., Ta.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ti., St.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$

in Wasser 3.5-Dimethoxy-benzoesäure (Ti., St.; R.). Gibt in CS_2 mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ das 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon (L., Ta.).

3-Oxy-5-äthoxy-1-methyl-benzol, Orcinmonoäthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 62 g wasserfreiem Orcin in 62 ccm Alkohol mit alkoh. Natriumäthylatlösung, dargestellt aus 12 g Natrium und 150 ccm Alkohol, und 100 g Äthyljodid (Henrich, *M.* **22**, 251; vgl. de Luynes, Lionet, *J.* **1867**, 737). — Flüssig. Siedet zwischen 265° und 270° (H.).

3.5-Diäthoxy-1-methyl-benzol, Orcindiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus krystallwasserhaltigem Orcin mit alkoh. Kali und Äthyljodid (Herzig, Zeisel, *M.* **11**, 316; vgl. de Luynes, Lionet, *J.* **1867**, 737). — Nädelchen. F: 16—16,5°; $Kp_{747,5}$: 251—252° (korr.) (H., Z.).

3-Oxy-5-isoamyloxy-1-methyl-benzol, Orcinmonoisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Orcin mit 1 Mol.-Gew. Isoamyljodid und Kali (de Luynes, Lionet, *J.* **1867**, 737). — Nadeln.

3.5-Diisoamyloxy-1-methyl-benzol, Orcindiisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Orcin mit 2 Mol.-Gew. Isoamyljodid und Kali (de Luynes, Lionet, *J.* **1867**, 737). — Sirup.

3.5-Diacetoxy-1-methyl-benzol, Orcindiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Orcin und Acetylchlorid (de Luynes, *A. ch.* [4] 6, 195). — Nadeln. F: 25°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

3.5-Dibutyryloxy-1-methyl-benzol, Orcindibutyrat $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Orcin und Butyrylchlorid (de Luynes, *A. ch.* [4] 6, 197). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Orcin-O.O-dicarbonsäure-dimethylester, Orcindikohlensäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Orcin mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester in Benzol bei Gegenwart von calcinierter Soda (Syniewski, *B.* **26**, 1875). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55°.

Orcin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Orcindikohlensäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Orcins mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (M. Wallach, *A.* **226**, 86). — Dickes Öl. Siedet bei 310—312° fast ohne Zersetzung. — Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen zum Teil unter Entwicklung von CO_2.

Orcin-O.O-diessigsäure, Orcindiglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von 540 g 31%iger Natronlauge zu einem geschmolzenen Gemisch von 62 g Orcin und 100 g Chloressigsäure (Saarbach, *J. pr.* [2] **21**, 162). — Nadeln (aus Wasser). F: 216—217°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag. — $Na_2C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Äußerst löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol. — $K_2C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in heißem Alkohol. — $CaC_{11}H_{10}O_6 + 2H_2O$. Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung der Orcindiglykolsäure mit Chlorwasserstoff (Sa., *J. pr.* [2] **21**, 167). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diamid $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Orcindiglykolsäure-diäthylester beim Überschichten mit konz. wäßr. Ammoniak (Sa., *J. pr.* [2] **21**, 168). — Flocken. Verbindet sich mit Salzsäure.

Orcin-O.O-di-α-propionsäure $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Dinatriumorcin mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 160°; er gibt bei der Verseifung die Säure (Bischoff, *B.* **33**, 1685). — Krystallisiert schlecht. Beginnt bei 137° zu sintern und ist bei 146° klar geschmolzen.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Öl von gewürzigem und zwiebelähnlichem Geruch. Kp_{764}: 314—317,5° (Bischoff, *B.* **33**, 1685).

Orcin-O.O-di-α-buttersäure $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3[O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dinatriumorcin und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 160°; er gibt bei der Verseifung die Säure (B., *B.* **33**, 1685). — Öl.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3[O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Öl. Siedet unter 763 mm Druck zwischen 330° und 340° (B., *B.* **33**, 1685).

Substitutionsprodukte des Orcins.

2.4.6-Trichlor-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, eso-Trichlor-orcin $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Man leitet Chlor in eine gekühlte Lösung von Orcin in 10 Tln. Eisessig, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt, gelb zu werden (ZINCKE, *B.* **26**, 318). Aus 2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Pentachlororcin") (Syst. No. 668) beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (STENHOUSE, *A.* **163**, 177) oder besser mit Zinnchlorür (Z.). — Krystallisiert aus Wasser oder verd. Essigsäure in wasserhaltigen Nadeln, die ihr Krystallwasser im Wasserstoffstrom bei 95° verlieren (Z.). Die wasserfreie Verbindung scheidet sich aus Benzol in benzolhaltigen würfelförmigen Krystallen und aus Eisessig in essigsäurehaltigen Krystallen aus (Z.). Schmilzt, frei von Krystall-Lösungsmittel, bei 123° (ST.), 127° (Z.). Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt (ST.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (ST.). Mäßig löslich in heißem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Ligroin, leichter in Benzol, äußerst leicht in Alkohol und Äther (ST.). — Wird von einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid in 3.5-Dichlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 774) übergeführt (ST., GROVES, *B.* **13**, 1306). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° Orcin (ST.).

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzin). F: 130—131°; leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., *B.* **26**, 319).

„Pentachlororcin" $C_7H_3O_2Cl_5$ s. 2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow CCl \cdot CO \searrow \\ \searrow CCl_2 \cdot CO \nearrow \end{matrix} CCl_2$, Syst. No. 668.

2 oder 4-Brom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Bromorcin) $C_7H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Aus Orcin und 1 Mol.-Gew. Brom in wäßr. Lösung (LAMPARTER, *A.* **134**, 258). — Krystalle. F: 135°. Sublimierbar. Ziemlich löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther.

Dibrom-orcin-monomethyläther vom Schmelzpunkt 146° $C_8H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinmonomethyläther in Äther oder verd. Alkohol mit Bromwasser (TIEMANN, STRENG, *B.* **14**, 2002). — Nadeln (aus Benzol). F: 146°.

Dibrom-orcin-monomethyläther vom Schmelzpunkt 113° $C_8H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Orcinmonomethyläther und Brom in Schwefelkohlenstofflösung (HENRICH, ROTERS, *B.* **41**, 4212). — Nädelchen. F: 113°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Alkohol, leicht in Eisessig, schwer in Wasser. Färbt sich beim längeren Stehen rötlich.

2.4- oder 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol (Dibrom-orcin-dimethyläther) $C_9H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Orcindimethyläther in verd. Alkohol mit Bromwasser (TIEMANN, STRENG, *B.* **14**, 2001). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2.4- oder 2.6-Dibrom-3.5-diäthoxy-1-methyl-benzol (Dibrom-orcin-diäthyläther) $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromieren von Orcindiäthyläther in Eisessig (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 316). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 142—144°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, wenig in Eisessig (H., Z.). — Gibt bei 2-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure Orcin (H., *M.* **19**, 90).

2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, eso-Tribrom-orcin $C_7H_5O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Bei der Einw. eines Überschusses von Brom in wäßr. Lösung auf Orcin (LAMPARTER, *A.* **134**, 257; vgl. STENHOUSE, *A.* **68**, 96). Aus Orcin durch Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Ausschluß von Feuchtigkeit (ST., GROVES, *A.* **203**, 298). Aus Orsellinsäure mit überschüssigem Brom (HESSE, *A.* **117**, 312). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus Chloroform). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **46**, 271; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 371). F: 103° (L.), 104° (J.). D^{15}: 2,502 (J.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.).

Diacetat $C_{11}H_9O_4Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.4.6.6-Pentabrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Pentabromorcin") mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* **11**, 1440). — Nadeln. F: 143°.

„Pentabromorcin" $C_7H_3O_2Br_5$ s. 2.4.4.6.6-Pentabrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow CBr - CO \searrow \\ \searrow CBr_2 \cdot CO \nearrow \end{matrix} CBr_2$, Syst. No. 668.

2 oder 4-Jod-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Jodorcin) $C_7H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_2I(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Tl. Orcin in 6 Tln. Äther mit 2 Tln. Jod und

Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 310). — Prismen (aus Benzol). F: 86,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Äther und in heißem Alkohol, weniger in Benzol und in heißem Ligroin, wenig in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff.

2.4.6-Trijod-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, eso-Trijod-orcin $C_7H_5O_2I_3 = CH_3 \cdot C_6I_3(OH)_2$. *B.* Man trägt Chlorjod in überschüssiges Orcin, gelöst in viel Wasser, ein und krystallisiert den Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff um (STENHOUSE, *A.* 134, 212). — Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Äther. Löst sich unter Zersetzung in Alkalilauge.

2-Nitroso-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Nitrosoorcin) $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO)(OH)_2$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(:N \cdot OH)(:O)$, s. Syst. No. 774. Derivate s. auch bei 5-Oxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(:N \cdot OH)(:O)$, Syst. No. 774.

2.4-Dinitroso-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitrosoorcin) $C_7H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO)_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)-dioxim-(4.6) $CH_3 \cdot C_6H(:N \cdot OH)_2(:O)_2$, Syst. No. 716.

2-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, β-Nitroorcin $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. HENRICH, W. MEYER, *B.* 36, 886. — *B.* Bei Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (WESELSKY, *B.* 7, 439) oder von rauchender Salpetersäure (D: 1,515) (H., W. M., *B.* 36, 886) auf in Äther gelöstes Orcin, neben 4-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol und Orcirufin. — Gelbe Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser) (WE.); braune Krystalle mit Krystallbenzol (aus Benzol) (H., W. M.). Schmilzt frei von Lösungsmitteln bei 122° (H., W. M.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (H., W. M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (WE.). In den üblichen Lösungsmitteln, besonders Benzol, Ligroin und Chloroform weniger löslich als 4-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (H., W. M.). Zersetzt Sodalösung in der Kälte (H., W. M.). — Wird durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht ätherifiziert (H., W., M.). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in Äther 2-Nitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol (H., NACHTIGALL, *B.* 36, 890). — $KC_7H_6O_4N$. Grüne Krystalle (H., W. M.). — Silbersalz. Orangegelbe Masse (H., W. M.). — $Ba(C_7H_6O_4N)_2 + 8 H_2O$. Goldglänzende Prismen (WE.). — $BaC_7H_5O_4N + 3 H_2O$. Dunkelmorgenrote krümelige Krystalle (WE.).

2-Nitro-5-oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* s. n. bei 2-Nitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol. — Braungelbe Krystalle (aus gleichen Teilen Benzol und Ligroin); F: 129—131°; nicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther usw., schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und CS_2 (HENRICH, NACHTIGALL, *B.* 36, 893). — Liefert durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Oxy-3-methoxy-2-amino-1-methyl-benzol (H., N.).

2-Nitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Orcinmonomethyläther in absol. äther. Lösung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,515) bei 0°, neben dem 2-Nitro-5-oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol; die Trennung erfolgt durch Destillation mit Wasserdampf (HENRICH, NACHTIGALL, *B.* 36, 890). Durch Behandeln des Silbersalzes des 2-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzols mit Methyljodid in absol. Äther (H., N.). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 104—106°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und heißem Alkohol, leicht in Äther und Eisessig. — Liefert durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure salzsaures 3-Oxy-5-methoxy-2-amino-1-methyl-benzol.

2-Nitro-5-oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol[1]) $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Bei Behandlung einer äther. Lösung von Orcinmonoäthyläther oder Orcindiäthyläther mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, neben 2-Nitro-3-oxy-5-äthoxy-1-methyl-benzol (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). — Gelbe Nadeln. F: 103°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

2-Nitro-3-oxy-5-äthoxy-1-methyl-benzol[2]) $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 2-Nitro-5-oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol. — Gelbe Nadeln. F: 54°; flüchtig mit Wasserdampf (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 371).

4-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, α-Nitroorcin $C_7H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. HENRICH, W. MEYER, *B.* 36, 886. — *B.* Durch Einw. von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (WESELSKY, *B.* 7. 439) oder von rauchender Salpetersäure (D: 1,515) (H., W. M.) auf Orcin in Äther unter Kühlung, neben 2-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol und Orcirufin. — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (H., W. M.). Mit Wasser-

---

[1]) Formuliert analog dem entsprechenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Monomethyläther.

[2]) Formuliert analog dem entsprechenden, mit Wasserdampf flüchtigen Monomethyläther.

dampf flüchtig (WE.). Sublimierbar (WE.). Leicht löslich in der Kälte in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, ziemlich leicht in heißem Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (H., W. M.). Zersetzt Sodalösung in der Kälte (H., W. M.). — Läßt sich durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (H., W. M.). — $Ba(C_7H_6O_4N)_2$. Grünlichbraune metallglänzende Täfelchen (WE.). — Neutrales Bariumsalz. Bronzefarbige Nadeln (WE.).

Hellrote Nitroorcindiglykolsäure $C_{11}H_{11}O_8N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben der farblosen Säure (s. u.) beim Eintragen von 1 Tl. Orcindiglykolsäure in 5 Tle. erwärmte Salpetersäure (D: 1,12); beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser scheidet sich die hellrote Säure ab, das Filtrat liefert beim Eindampfen und Stehenlassen des erhaltenen Sirups im Exsiccator Krystalle der farblosen Säure (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 169). — Hellrotes Krystallpulver. F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Farblose Nitroorcindiglykolsäure $C_{11}H_{11}O_8N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Farblose Täfelchen (aus Alkohol). In Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 170).

4.6-Dibrom-2-nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Dibromnitroorcin) $C_7H_5O_4NBr_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2-Nitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol mit Brom (WESELSKY, *B.* **7**, 444). — Gelbe Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Brom. — $Ba(C_7H_4O_4NBr_2)_2 + 2H_2O$. Rote Nadeln.

2.4-Dinitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitroorcin) $C_7H_6O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Tl. Dinitrosoorcin in 4 Tln. kalt gehaltener Salpetersäure (D: 1,3) (STENHOUSE, GROVES, *A.* **188**, 358). Aus beiden Modifikationen des Nitrosoorcins durch verd. Salpetersäure (HENRICH, *M.* **18**, 162). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 164,5°; fast unlöslich in kaltem Wasser und in Petroläther, leicht löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Äther, löslich in ca. 18 Tln. Alkohol bei 15° (ST., G.). Verpufft bei raschem Erhitzen, läßt sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimieren (ST., G.). — Wird von heißer konz. Salpetersäure in Trinitroorcin übergeführt (ST., G.). — $Ba(C_7H_5O_6N_2)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser (ST., G.). — Neutrales Bariumsalz. Rotes krystallinisches Pulver. In Wasser fast unlöslich (ST., G.).

2.4- oder 2.6-Dinitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_8O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 4 g der durch Behandlung von Nitrosoorcinmonomethyläther $CH_3\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH\text{——}CO}}{>}C:N\cdot OH$ mit Natriumäthylat und Methyljodid entstehenden Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH\text{——}CO}}{>}C:N\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 774) in 16 g Salpetersäure (D: 1,4) und 8 g Wasser unter Kühlung (HENRICH, *M.* **18**, 186). — Gelbe rechteckige Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 142—143° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Petroläther, in kaltem absol. Alkohol und Äther, ziemlich reichlich in kaltem Benzol, sehr leicht in Chloroform.

2.4.6-Trinitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, eso-Trinitro-orcin $C_7H_5O_8N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(OH)_2$. *B.* Aus Homopterocarpin (Syst. No. 4865) mit rauchender Salpetersäure (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *Bl.* [2] **50**, 641; *A. ch.* [6] **17**, 121). Bei 7-stdg. Kochen von 2.4.5.6-Tetranitro-m-kresol mit Wasser (BLANKSMA, *R.* **27**, 35). — *Darst.* Man gießt die Lösung von 6 g Orcin in 6 ccm ca. 50° warmem Wasser in kleinen Anteilen in 40 ccm auf —10° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,45) und diese Lösung dann in 120 ccm auf ca. —10° abgekühlte Schwefelsäure. Nach 15—20 Minuten wird das Ganze in ein Gemenge von 300 ccm Wasser und 400 g Eis geschüttet, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus 40 Tln. kochendem Wasser umkrystallisiert (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **19**, 400; *J.* **1871**, 481). Man erwärmt Orcin mit 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° und zuletzt auf 150°, kühlt ab und setzt allmählich konz. Salpetersäure, der etwa 10% Wasser zugefügt sind, dann unverdünnte und zuletzt rauchende Salpetersäure hinzu (MERZ, ZELLER, *B.* **12**, 2038). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 162° (ST.), bei 163,5° (M., Z.) und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion (ST.). Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem; wird aus der wäßr. Lösung durch Zusatz einer starken Säure fast vollständig ausgefällt (ST.). Leicht löslich in heißem Benzol, weniger in Äther, mäßig in Schwefelkohlenstoff (ST.). — Konz. heiße Salpetersäure oxydiert das Trinitroorcin zu Oxalsäure (ST.). Liefert mit Chlorkalk Chlorpikrin (ST.). Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung (ST.). Wird durch Bleiessig vollständig gefällt (ST.). — $K_2C_7H_3O_8N_3$. Orangefarbene Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser (ST.; vgl. M., Z.). — $Ag_2C_7H_3O_8N_3$. In heißem Wasser mäßig löslich (ST.). — $BaC_7H_3O_8N_3 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (ST.). — $PbC_7H_3O_8N_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. In heißem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich (ST.). — Verbindung mit Naphthalin $C_7H_5O_8N_3 + C_{10}H_8$. Gelbe Nadeln. F: 120° (NOELTING, DE SALIS, *B.* **15**, 1863).

Dimethyläther $C_9H_9O_8N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Trinitroorcins mit Methyljodid (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **19**, 415; *J.* 1871, 483). — F: 69,5°.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}O_8N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Trinitroorcins mit Äthyljodid (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **19**, 414; *J.* 1871, 482). — Gelbe Nadeln. F: 81,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Schwefelanalogon des Orcins.

3.5-Disulfhydryl-1-methyl-benzol, Dithioorcin $C_7H_8S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SH)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid der Toluol-disulfonsäure-(3.5) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **12**, 1640). — F: 34,5—35°. — $PbC_7H_6S_2$. Gelbrot.

Dithioorcin-S.S-diessigsäure $C_{11}H_{12}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dithioorcin, 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* **12**, 1640). — Nadeln. F: 151—151,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

7. ***Derivate von eso-Dioxy-toluolen*** $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Dinitro-dioxy-methyl-benzol $C_7H_6O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von mit NO_3 gesättigtem Toluol, neben anderen Produkten (LEEDS, *B.* **14**, 483). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Gibt mit Baryt nur ein neutrales Salz. — Liefert mit p-Toluidin eine in gelbroten Nadeln krystallisierende Verbindung.

Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfid aus o-Kresol $C_{14}H_{14}O_2S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2S$. *B.* Durch Vermischen der stark abgekühlten Lösungen von 2 Mol.-Gew. o-Kresol und 1 Mol.-Gew. Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff (TASSINARI, *G.* **17**, 93). — Krystalle. F: 123° bis 124°; siedet im Vakuum nicht unzersetzt; wenig löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol.

Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation des bei 44° schmelzenden Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfids (s. u.) mit $KMnO_4$ in Eisessiglösung und Verseifung des dabei erhaltenen Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfons (F: 132—133°) (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (T., *G.* **19**, 346). — F: 263° (Zers.).

Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfid $C_{18}H_{18}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2S$. *B.* Aus dem bei 123—124° schmelzenden Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (T., *G.* **19**, 346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 44°.

Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfon $C_{18}H_{18}O_6S = [CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2SO_2$. *B.* s. o. bei Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon. — F: 132—133° (T., *G.* **19**, 346).

Bis-[oxy-methyl-phenyl] sulfid aus p-Kresol $C_{14}H_{14}O_2S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2S$. *B.* Durch Vermischen der eiskalten Lösungen von 2 Mol.-Gew. p-Kresol und 1 Mol.-Gew. Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstofflösung (T., *G.* **17**, 93). — F: 117—118°.

Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation des bei 83—84° schmelzenden Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfids (s. u.) mit $KMnO_4$ in Eisessig und Verseifung des dabei erhaltenen Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfons (s. u.) mit alkoh. Kali (T., *G.* **19**, 347). — F: 209°.

Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfid $C_{18}H_{18}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2S$. *B.* Durch Kochen des bei 117—118° schmelzenden Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfids (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (T., *G.* **19**, 347). — F: 83—84°.

Bis-[acetoxy-methyl-phenyl]-sulfon $C_{18}H_{18}O_6S = [CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2SO_2$. *B.* s. o. bei Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon (F: 209°). — Pulver. F: 206—208° (T., *G.* **19**, 347). Schwer löslich in Alkohol.

8. ***2.1¹-Dioxy-1-methyl-benzol, 2.1¹-Dioxy-toluol, o-Oxy-benzylalkohol, Salicylalkohol, Saligenin*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben p-Oxy-benzylalkohol aus Phenol mit 1 Mol.-Gew. 40%iger Formaldehyd-Lösung und 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 225; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 95). Beim Erhitzen von 3 Tln. Phenol mit 3 Tln. Methylenchlorid, 4 Tln. NaOH und 5 Tln. Wasser auf 100° (GREENE, *Am.* **2**, 19). Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam in Gegenwart von wenig Wasser (REINECKE, BEILSTEIN, *A.* **128**, 179). Aus Salicylsäureamid mit Natriumamalgam in mit Schwefelsäure angesäuertem 35%igem Alkohol unter Kühlung (HUTCHINSON, *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 175). Aus o-Aminobenzylalkohol durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumlösung

(PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1084). Beim Erwärmen einer mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Lösung von Salicin bis zu beginnender Trübung, neben Glykose (PIRIA, *A.* **56**, 37). Man läßt 3 Tle. Emulsin 10—12 Stdn. auf eine Suspension von 50 Tln. Salicin in 200 Tln. Wasser einwirken (PIRIA, *A.* **46**, 75; **56**, 37).

Krystallisiert aus Wasser in rhombenförmigen Tafeln oder kleineren Rhomboedern oder auch in Nadeln (PIRIA, *A.* **56**, 39); Tafeln (aus Äther) (PIRIA, *A.* **46**, 75). F: 86° (LEDERER). 87° (BAY. & Co.). Sublimiert leicht in Blättchen (PIRIA, *A.* **56**, 41; LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 225). D^{25}: 1,1613 (BEILSTEIN, SEELHEIM, *A.* **117**, 84). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in 15 Tln. Wasser von 22°, fast in jedem Verhältnis in siedendem (PIRIA, *A.* **56**, 39); löslich in 52,5 Tln. Benzol bei 18°, viel leichter in siedendem (BEI., SEE.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: WERNER, *Ж.* **17**, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 171. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 845,4 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 30). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **6**, 319. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: WER., *Ж.* **17**, 410; BER., *A. ch.* [6] **7**, 171.

Saligenin geht beim Erhitzen auf Temperaturen über 100° in ein glashelles, schwach gelbliches Harz über (Fabr. de prod. de chimie org. DE LAIRE, D. R. P. 189262; *C.* **1907** II, 2002; vgl. PIRIA, *A.* **56**, 41). Beim Erhitzen von Saligenin mit Glycerin im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen ein gelbliches Harz und Salireton $C_{14}H_{12}O_3$ (s. u.), die Hauptmenge des Saligenins bleibt aber unverändert (GIACOSA, *J. pr.* [2] **21**, 221). Saligenin wird von Chromsäure, Kaliumdichromat (+ Schwefelsäure), Silberoxyd zunächst in Salicylaldehyd übergeführt (PIRIA, *A.* **56**, 42). Dieser entsteht aus Saligenin auch bei der Einw. von Luftsauerstoff in Gegenwart von Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur (PIRIA, *A.* **56**, 42) oder beim Überleiten im Gemisch mit Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 45). Durch Einleiten von Chlor in eine wäßr. Saligeninlösung entsteht 2.4.6-Trichlor-phenol (PIRIA, *A.* **56**, 47). In kalter wäßr. Lösung gibt Saligenin mit 1 Mol.-Gew. Brom 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol, mit 2 Mol.-Gew. Brom 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylalkohol neben „Tribromphenolbrom" $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}>CBr_2$ (Syst. No. 620), bei mäßig erhöhter Temperatur ein Gemisch von 2.4.6-Tribrom-phenol, „Tribromphenolbrom" und Bromanil (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 131, 138, 140). Läßt man zu einer äther. Lösung von Saligenin eine Chloroformlösung von 1 Mol.-Gew. Brom fließen, so entsteht 5-Brom-2-oxy-benzylbromid; mit 2 Mol.-Gew. Brom bildet sich 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 134, 143, 147; AU., *B.* **34**, 4256; **39**, 3160). Saligenin gibt in wäßr. alkal. Lösung mit Brom 2.4.6-Tribrom-phenol und auch Tribromsaligenin (F: 91°) (S. 895) (VISSER, *Ar.* **235**, 551). Saligenin liefert in alkal. Lösung mit Jod-Jodkaliumlösung 5-Jod-2-oxy-benzylalkohol und x.x-Dijod-2-oxy-benzylalkohol (VIS., *Ar.* **235**, 557). Dieselben Verbindungen entstehen bei der Einw. von Jod auf eine wäßr.-alkoh. Lösung von Saligenin in Gegenwart von Quecksilberoxyd (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 204; **59**, 107). Beim Erhitzen von Saligenin mit konz. alkoh. Ammoniak auf 140—145° entsteht 2.2'-Dioxy-dibenzylamin $NH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, während bei 180—200° eine amorphe Verbindung $C_{35}H_{33}O_5N$ (?) („Saliretazin") gebildet wird (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1802). Saligenin geht beim Behandeln mit Mineralsäuren, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit PCl_5 usw. in amorphe Kondensationsprodukte („Saliretin") über (PIRIA, *A. ch.* [3] **14**, 268; BEILSTEIN, SEELHEIM, *A.* **117**, 84; vgl. auch PIRIA, *A. ch.* [2] **69**, 317; GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 228; KRAUT, *A.* **156**, 124; VOSWINKEL, *C.* **1900** I, 771). Entstehung harzartiger Kondensationsprodukte aus Saligenin beim Erhitzen mit Phenol unter Druck: BAEKELAND, *Ch. Z.* **33**, 857. Kondensationsprodukte von Saligenin mit Gerbstoffen: SELL & Co., D. R. P. 111963; *C.* **1900** II, 650. Beim Kochen von Saligenin mit Anilin entsteht rasch und glatt N-[2-Oxy-benzyl]-anilin (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1802). Beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge o-Phenylendiamin entsteht N-[2-Oxy-benzyl]-o-phenylendiamin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1855) (PAAL, RECKLEBEN, *B.* **26**, 934). Analog verläuft die Reaktion mit p-Phenylendiamin (PA., RE., *B.* **26**, 936). Kondensationen mit weiteren Aminen: PA., HÄRTEL, *B.* **32**, 2057; PA., *Ar.* **240**, 679). — Saligenin verwandelt sich bei der Inokulation in Maispflanzen z. T. in Salicin (CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **36** I, 690; *R. A. L.* [5] **16** I, 419). Diese Umwandlung ist als eine Enzymwirkung anzusehen (CI., RA., *R. A. L.* [5] **18** II, 595). Antiseptische Wirkung des Saligenins: G. COHN, *C.* **1896** I, 397. — Saligenin löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (PIRIA, *A.* **56**, 40). Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (PIRIA, *A.* **56**, 44).

$KC_7H_7O_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 556).

Salireton $C_{14}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Saligenin mit Glycerin, Methylal oder Mannit auf 100° neben Harzen (GIACOSA, *J. pr.* [2] **21**, 221). — Blätter oder Nadeln. F: 121,5°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Ammoniak und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure rot.

1[1]-Oxy-2-methoxy-1-methyl-benzol, 2-Methoxy-benzylalkohol $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 3-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 124 Tln. Saligenin in der berechneten Menge ca. 12%iger methylalkoholischer Kalilauge mit 160—170 Tln. Methyljodid (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 165; vgl. CANNIZZARO, KÖRNER, *G.* **2**, 67; *B.* **5**, 436). Aus Saligenin und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (PSCH., BUSCH, *B.* **40**, 2002). Durch elektrolytische Reduktion der o-Methoxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2938). — Flüssig. Kp_{765}: 247,5° (C., K.); Kp_{718}: 242—244° (M.); Kp_{250}: 180° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1198). D_4^4: 1,0585; D_{15}^{15}: 1,0495; D_{25}^{25}: 1,0427 (PE., *Soc.* **69**, 1199); D^{23}: 1,1200; D^{100}: 1,0532 (C., K.). Magnetische Rotation: PE., *Soc.* **69**, 1128.

2-Oxy-1[1]-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-oxy-benzyl]-äther $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert Methyl-[2-amino-benzyl]-äther in schwefelsaurer Lösung und läßt die Diazoniumlösung in eine konz. Lösung der 5—6-fachen Menge Na_2SO_4, durch die ein Dampfstrom geleitet wird, tropfen (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 110). — Dünnflüssiges, nach Guajacol riechendes Öl. Kp_{40}: 128—130°. Verharzt, bei gewöhnlichem Drucke destilliert, unter Abspaltung von Methylalkohol. — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine rote, in wäßr. Lösung eine blauviolette Färbung.

2.1[1]-Dimethoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2-methoxy-benzyl]-äther, Saligenin-dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Saligenin mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge und 2½ Mol.-Gew. Methyljodid (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 165). — Öl. Kp: 229—230° (korr.).

1[1]-Oxy-2-äthoxy-1-methyl-benzol, 2-Äthoxy-benzylalkohol $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes des Saligenins in wäßr. Lösung mit Äthyljodid auf 100° (BÖTSCH, *M.* **1**, 621). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0°. Kp: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Oxy-1[1]-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2-oxy-benzyl]-äther $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[2-amino-benzyl]-äther analog dem Methyl-[2-oxy-benzyl]-äther (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 113). — Leichtflüssiges Öl. Verharzt bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Abspaltung von Äthylalkohol. Kp_{20}: 111—113°. Schwerer als Wasser. In Wasser, besonders in der Wärme, reichlich löslich, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

2-Methoxy-1[1]-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2-methoxy-benzyl]-äther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Methyl-[2-chlormethyl-phenyl]-äther mit alkoh. Natriumäthylat (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 167). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 230—232° (korr.).

Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ s. Syst. No. 4776.

2-Oxymethyl-phenoxyessigsäure (Saligeninglykolsäure) $C_9H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 31 g Saligenin, 23,5 g Chloressigsäure und Natronlauge (D: 1,3), entsprechend 22 g NaOH, bei 108—110° (BIGINELLI, *G.* **21 I**, 257). — Tafeln (aus Wasser). F: 120°. — Gibt beim Erhitzen auf 100—108° ein karamelartiges Produkt $(C_9H_8O_3)_x$. Das Silbersalz liefert mit CH_3I ein nicht destillierbares Produkt $C_{19}H_{20}O_7$. — $AgC_9H_9O_4 + 2 H_2O$.

5-Chlor-2.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 5-Chlor-2-oxy-benzylalkohol (Chlorsaligenin) $C_7H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Chlorsalicin (Syst. No. 4776) mit Emulsin (PIRIA, *A.* **56**, 60). Durch Reduktion von 5-Chlor-2-oxy-benzaldehyd mit Natriumamalgam (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 566). Bei der elektrolytischen Reduktion der 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939). — Tafeln (aus Wasser). F: 93° (VISSER, *Ar.* **235**, 547), 89° (R.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 801 Cal. (R.). — Gibt bei der Oxydation 5-Chlor-2-oxy-benzaldehyd und 5-Chlor-2-oxy-benzoesäure (V.). Wird durch Säuren verharzt (P.). Gibt mit Ferrisalz eine blaue Färbung (P.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv grün (P.).

3.5-Dichlor-2.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (Dichlorsaligenin) $C_7H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion der 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939; D. R. P. 177490; *C.* **1906 II**, 1790). — Nadeln (aus Benzol). F: 82°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, leicht in Äther und Alkohol.

5-Brom-2.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol (Bromsaligenin) $C_7H_7O_2Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Spaltung von Bromsalicin (Syst. No. 4776) mit Emulsin (VISSER, *Ar.* **235**, 551). Neben etwas 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylalkohol aus 10 g Saligenin in 0,5 Liter Wasser und 13 g Brom in ca. 2 Liter Wasser unter Kühlung mit Wasser (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 138). Durch Kochen des 5-Brom-2-oxy-benzylbromids mit Aceton und Wasser (A., B.). Bei der elektrolytischen Reduktion der 5-Brom-2-oxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939). — Blätter (aus

Benzol). F: 107—109° (A., B.), 113° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther Essigester und heißem Wasser, etwas schwerer in Chloroform und Benzol. mäßig in kaltem Wasser, schwer in Ligroin (A., B.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd (K.). Gibt mit $FeCl_3$ blaue Färbung (A., B.).

5-Brom-1¹-oxy-2-methoxy-1-methyl-benzol, 5-Brom-2-methoxy-benzylalkohol $C_8H_9O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol in methylalkoholischem Kali mit Methyljodid (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3499). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Sintern gegen 75°.

5-Brom-2-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [5-Brom-2-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1—2 Minuten langes Kochen der essigsauren Lösung des 5-Brom-2-oxy-benzylbromids mit Natriumacetat (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 146). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalilauge.

Monoacetylderivat eines Anhydrids des 5-Brom-2-oxy-benzylalkohols $C_{16}H_{14}O_4Br_2 = HO \cdot C_7H_5Br \cdot O \cdot C_7H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und 5-Brom-saligenin (VISSER, *Ar.* **235**, 553). — F: 95°.

3.5-Dibrom-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylalkohol (Dibromsaligenin) $C_7H_6O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Saligenin in kalter wäßr. Lösung und 2 Mol.-Gew. Brom als Bromwasser, neben „Tribromphenolbrom" (Syst. No. 620) (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 139). Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid durch Kochen mit Aceton und Wasser (A., B.). Bei der elektrolytischen Reduktion der 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 87—88° (M.), 88—89° (A., B.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (A., B.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettblau gefärbt (A., B.).

3.5-Dibrom-2-oxy-1¹-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-äther $C_8H_8O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mittels siedenden Methylalkohols (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 148). — Schwach gelbliches Öl. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer in Petroläther.

3.5-Dibrom-2-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 151). Aus Diisoamyl-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-amin $(C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ beim Kochen mit Eisessig (A., SCHROETER, *A.* **344**, 146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—112° (A., B.). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich (A., B.).

3.5-Dibrom-2.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol (Dibromsaligenindiacetat) $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzylbromid und Silberacetat in Benzollösung (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 150, 152). Aus [3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-acetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., B.). Aus N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-piperidin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCHROETER, *A.* **344**, 143). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70—71° (A., B.). Im allgemeinen leicht löslich (A., B.).

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylalkohol (Tribromsaligenin) $C_7H_5O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid (S. 363) durch Kochen mit einem Gemisch von 3 Tln. Aceton und 1 Tl. Wasser (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 281). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

3.4.5-oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1¹-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.4.5- oder 3.5.6-tribrom-2-oxy-benzyl]-äther $C_8H_7O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid beim Kochen mit 5 Tln. Methylalkohol (Z., H., *A.* **350**, 282). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_7O_3Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid bei kurzem Kochen mit 5 Tln. Eisessig und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 283). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 130—131°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin. — Löslich in Alkali unter Bildung von Tribromsaligenin vom Schmelzpunkt 141°. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tribromsaligenindiacetat (S. 895).

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-1¹-methoxy-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.4.5- oder 3.5.6-tribrom-2-acetoxy-benzyl]-äther $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.4.5- oder 3.5.6-tribrom-2-oxy-benzyl]-äther mit Essigsäureanhydrid

und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 283). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol (Tribromsaligenindiacetat) $C_{11}H_9O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 282). Aus 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzylbromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H.). — Nadeln (aus Benzin). F: 92°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

x.x.x-Tribrom-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, x.x.x-Tribrom-2-oxy-benzylalkohol (Tribromsaligenin) $C_7H_5O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von Saligenin mit Brom in wäßr.-alkal. Lösung (VISSER, *Ar.* **235**, 552). — F: 91°.

3.4.5.6-Tetrabrom-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylalkohol, eso-Tetrabrom-saligenin $C_7H_4O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid durch Kochen mit wäßr. Aceton (ZINCKE, HEDENSTRÖM, *A.* **350**, 285). — Nadeln (aus Benzol). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-1¹-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-benzyl]-äther $C_8H_6O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid beim Kochen mit Methylalkohol (Z., H., *A.* **350**, 286). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_6O_3Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid beim Kochen mit 5 Tln. Eisessig und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 287). Aus Benzyl-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Eisessig (AUWERS, SCHROETER, *A.* **344**, 151). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 133° (A., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Benzin (Z., H.). — Löslich in Alkali unter Bildung von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylalkohol (Z., H.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tetrabrom-saligenindiacetat (Z., H.).

3.4.5.6-Tetrabrom-1¹-methoxy-2-acetoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.4.5.6-tetrabrom-2-acetoxy-benzyl]-äther $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-benzyl]-äther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 286). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

3.4.5.6-Tetrabrom-2.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol, eso-Tetrabrom-saligenindiacetat $C_{11}H_8O_4Br_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H., *A.* **350**, 286). Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., H.). Aus N-[3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzyl]-piperidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SCHROETER, *A.* **344**, 149). — Nadeln (aus Benzin). F: 138—139° (Z., H.), 138° (A., SCH.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin (Z., H.).

5-Jod-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 5-Jod-2-oxy-benzylalkohol (Jodsaligenin) $C_7H_7O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Spaltung von Jodsalicin (Syst. No. 4776) mit Emulsin (VISSER, *Ar.* **235**, 557). Durch Einw. von Jodjodkaliumlösung auf alkal. Saligeninlösung (V.). Durch Einw. von Jod auf Saligenin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von HgO, neben Dijodsaligenin (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 204; **59**, 107). — Dreieckige Blättchen (aus Wasser). F: 138°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (V.). Beständig gegen kochende verd. Schwefelsäure (S., *J. pr.* [2] **59**, 113). Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung (V.; S., *J. pr.* [2] **59**, 113).

x.x-Dijod-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, x.x-Dijod-2-oxy-benzylalkohol (Dijodsaligenin) $C_7H_6O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Jodierung von Saligenin in alkal. Lösung mit Jodjodkalium (VISSER, *Ar.* **235**, 558). Durch Einw. von Jod auf Saligenin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von HgO, neben 5-Jod-2-oxy-benzylalkohol; die Trennung der Verbindungen erfolgt durch Behandlung mit Sodalösung, aus der 5-Jod-2-oxy-benzylalkohol auskrystallisiert, während x.x-Dijod-2-oxy-benzylalkohol gelöst bleibt und durch Salzsäure ausgefällt wird (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 204; **59**, 107). — Nädelchen (aus Wasser). F: 106° (S.), 107° (V.). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther (S.).

5-Nitro-2.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol (Nitrosaligenin) $C_7H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 136680; *C.* **1902** II, 1439; vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894). Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylamin mit salpetriger Säure (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 244). — Nadeln. F: 126° (EICH.; EIN., BI., SZ.), 128° (BA. & Co.,

D. R. P. 136680). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Oxy-5-amino-benzylalkohol (BA. & Co., D. R. P. 148977; *C.* **1904** I, 699).

5-Nitro-2-oxy-1[1]-acetoxy-1-methyl-benzol, [5-Nitro-2-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid durch Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 148977; *C.* **1904 I**, 699; AUWERS, *B.* **39**, 3173). — Lichtbräunliche Krystalle (aus Benzol). F: 106,5—108,5° (A.), 105—107° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin (A.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: A.

Bis-[2-oxy-benzyl]-disulfid, 2.2'-Dioxy-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und alkoh. Ammoniumsulfidlösung (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 322). — Prismen (aus 2 Tln. Wasser + 1 Tl. Alkohol); Krystalle mit Krystallalkohol (aus Alkohol). Beginnt alkoholhaltig bei 85° zu schmelzen, schmilzt alkoholfrei bei 103,5°. — Bei der Reduktion wird H_2S entwickelt. Natronlauge und Soda spalten beim Kochen leicht Schwefel ab. Gibt mit Quecksilbersalz- und Bleisalzlösungen dicke weiße Niederschläge, mit ammoniakalischer Silberlösung Gelbfärbung, die allmählich dunkel wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von $FeCl_3$ beim Erwärmen gerötet.

Thiocyansäure-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-ester, 3.5-Dibrom-2-oxy-1[1]-rhodan-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylrhodanid $C_8H_5ONBr_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid beim Erwärmen mit Rhodankalium in Acetonlösung (STEPHANI, *B.* **34**, 4284). — Nadeln (aus Eisessig + Ligroin). F: 111—112°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Löst sich nicht in verd. Alkalien, sondern färbt sich damit gelb und spaltet sofort Rhodanwasserstoff ab. Bei längerem Kochen mit Methylalkohol erfolgt Umwandlung in Methyl-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-äther.

Acetat $C_{10}H_7O_2NBr_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzylbromid und Rhodankalium in Alkohol (ST., *B.* **34**, 4285). — Nadeln. F: 148° bis 150°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Äther.

9. ***3.1[1]-Dioxy-1-methyl-benzol, 3.1[1]-Dioxy-toluol, m-Oxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine wäßr., durch HCl sauer gehaltene Lösung von m-Oxy-benzoesäure (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 165; vgl. TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 969). Durch elektrolytische Reduktion der m-Oxy-benzoesäure in 15%iger Schwefelsäure von 70° (METTLER, *B.* **38**, 1752). Durch Reduktion von m-Oxy-benzaldehyd mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2047). — Krystallisiert aus der unterkühlten Schmelze in derben Spießen (v. D. V.). Krystalle (aus Benzol) (M.). F: 73° (M.), 67° (v. D. V.). Siedet gegen 300° unter teilweiser Zersetzung (v. D. V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in Chloroform (v. D. V.). — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali m-Oxy-benzoesäure (v. D. V.). Liefert in heißem Eisessig mit Brom 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid (AUWERS, RICHTER, *B.* **32**, 3381). Verharzt bei der Einw. von HCl (v. D. V.). — Die wäßr. Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung (v. D. V.).

1[1]-Oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol, 3-Methoxy-benzylalkohol $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion der m-Methoxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939). — Flüssig. Kp_{723}: 250°. — Wird durch Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure zu m-Methoxy-benzaldehyd oxydiert.

3-Oxy-1[1]-acetoxy-1-methyl-benzol, [3-Oxy-benzyl]-acetat $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von m-Oxy-benzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 169). — Krystallinisch. F: 55°. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 295—302°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung.

3.1[1]-Diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Oxy-benzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160° (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 170). — Erstarrt nicht bei —18°. Destilliert bei etwa 290°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4.6-Tribrom-3.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylalkohol $C_7H_5O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumacetat erhält man [2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzyl]-acetat; man verseift es mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, RICHTER.

B. 32, 3382). — Nädelchen (aus Benzol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroin. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure.

2.4.6-Tribrom-3-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_7O_3Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 133°; schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln (AUWERS, RICHTER, *B.* 32, 3383).

2.4.6-Tribrom-3.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_9O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzyl]-acetat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., R., *B.* 32, 3383). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 83—84°. Schwer löslich in Petroläther.

Thiocyansäure-[2.4.6-tribrom-3-oxy-benzyl]-ester, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-1¹-rhodan-1-methyl-benzol, 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylrhodanid $C_8H_4ONBr_3S = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzylbromid und Rhodankalium in Aceton (STEPHANI, *B.* 34, 4285). — Nadeln (aus Eisessig + Ligroin). F: 121—122°. In Alkalien ohne Veränderung löslich. — Wird durch Alkohol auch bei längerem Sieden nicht verändert.

Acetat $C_{10}H_6O_2NBr_3S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-benzylbromid mit Rhodankalium in Alkohol (ST., *B.* 34, 4285). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton.

10. ***4.1¹-Dioxy-1-methyl-benzol, 4.1¹-Dioxy-toluol, p-Oxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben Saligenin aus Phenol mit 1 Mol.-Gew. 40%iger Formaldehyd-Lösung und 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2411; LEDERER, *J. pr.* [2] 50, 225; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* 4, 95). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man die Lösung von 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd in 10 Tln. Wasser und 5 Tln. Alkohol mit verd. Schwefelsäure ansäuert, allmählich unter Abkühlen mit 40 Tln. 3%igen Natriumamalgams versetzt und die Lösung stets schwach sauer hält (BIEDERMANN, *B.* 19, 2374). Durch elektrolytische Reduktion von p-Oxy-benzoesäure in alkoh. Schwefelsäure (METTLER, D. R. P. 177490; *C.* 1906 II, 1790). Durch Reduktion von p-Oxy-benzamid in schwach schwefelsaurer, alkoh.-wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (HUTCHINSON, *Soc.* 57, 957; *B.* 24, 175; AUWERS, DAECKE, *B.* 32, 3374). — Prismen und Nadeln (aus Wasser). F: 124,5—125,5° (A., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin (B.). — Geht beim Erhitzen auf über 100° in ein fast farbloses, glashelles Harz über (Fabr. de prod. de chim. organ. DE LAIRE, D. R. P. 189262; *C.* 1907 II, 2002). Liefert bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (A., D.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B.).

1¹-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol, 4-Methoxy-benzylalkohol, Anisalkohol $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* In dem ätherischen Öle, das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem mittels Äther bereiteten Auszuge aus Tahiti-Vanille gewonnen wird (WALBAUM, *C.* 1909 II, 2181). — *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 1 Vol. Anisaldehyd in 1 Vol. Alkohol mit 3 Vol. alkoh. Kalilösung von 7° Bé, neben Anissäure (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189; vgl. C., KÖRNER, *G.* 2, 65; *B.* 5, 436). Aus Anisaldehyd in Äther durch Natriumamid, neben Anissäureamid und NH_3 (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] 16, 152). Aus Anissäureamid mit Natriumamalgam in wäßr., stets sauer gehaltener Lösung bei 60—70° (HUTCHINSON, *B.* 24, 176). — Nadeln. F: etwa 23° (C., BE.), 24—25° (C., K.). Erstarrungspunkt: 17° (PERKIN, *Soc.* 69, 1199). $Kp_{760,2}$: 258,8° (C., K.); Kp_{250}: 216° (PERKIN, *Soc.* 69, 1247). D_4^4: 1,1202; D_{15}^{15}: 1,1129; D_{25}^{25}: 1,1076 (PE., *Soc.* 69, 1199); D^{26}: 1,1093; D^{101}: 1,0507 (C., K.). Magnetische Rotation: PE., Soc. 69, 1128, 1242. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 310; 9, 133. — Geht an der Luft beim Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt in Anisaldehyd über (C., BE.). Wird von Oxydationsmitteln, z. B. verd. Salpetersäure, erst in Anisaldehyd und dann in Anissäure übergeführt (C., BE.). Verharzt bei der Einw. von mäßig konz. Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure (C., BE.).

4.1¹-Dimethoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[4-methoxy-benzyl]-äther, Methylanisyl-äther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisylchlorid (S. 403) und methylalkoholischem Natriummethylat bei 100° (CANNIZZARO, *A.* 137, 246). Durch elektrolytische Reduktion von Anissäuremethylester in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (METTLER, D. R. P. 166181; *C.* 1906 I, 615). — Flüssig. Kp_{758}: 225,5° (C.).

4-Oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [4-Oxy-benzyl]-acetat $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erhitzen von p-Oxy-benzylalkohol mit Eisessig und Schwefelsäure (BIEDERMANN, *B.* 19, 2375). — Nadeln (aus Wasser). F: 84°. Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

4.1[1]-Diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Oxy-benzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160° (BIEDERMANN, *B.* **19**, 2376). — Nadeln. F: 76°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

3.5-Dichlor-4-oxy-1[1]-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[3.5-dichlor-4-oxy-benzyl]-äther $C_9H_{10}O_2Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion der 3.6-Dichlor-4-oxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2940). — Krystalle (aus Benzol). F: 86°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Äther.

2.3.5.6-Tetrachlor-4.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl-alkohol $C_7H_4O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid bei kurzem Kochen der mit etwas Wasser versetzten Acetonlösung (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 187). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Aceton). Schmilzt bei 187—188° unter Aufschäumen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol und Benzin; leicht löslich in Sodalösung und verd. Alkalilauge (Z., W.). — Geht in essigsaurer Lösung mit HBr wieder in 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid über (Z., W.). Liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 2.3.6.6.2'.3'.6'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Z., HUNKE, *A.* **349**, 97).

Tetrachlor-oxymethyl-chinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_3O_4NCl_4 = OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot OH}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol in Eisessig mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 189). — Weißes Pulver. Schmilzt unter starker Zersetzung bei ca. 140°. — Sehr zersetzlich. Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure Chloranil.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-1[1]-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_6O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid so lange mit Methylalkohol, bis eine durch Abdunsten erhaltene Probe sich in Soda löst (Z., W., *A.* **320**, 189). Aus 2.3.6.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Kochen mit Methylalkohol (Z., SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 296). Nadeln (aus Benzin). F: 152—153°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin; leicht löslich in Sodalösung, löslich in Natronlauge (Z., W.). — Geht beim Erhitzen mit Brom im Einschmelzrohre auf 100° wieder in 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid über (Z., W.).

Tetrachlor-methoxymethyl-chinitrol aus Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_5O_4NCl_4 = OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot O\cdot CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$]. *B.* Aus Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther in kalter Eisessiglösung mit etwas überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 192). — Gelblich-weißer krystallinischer Niederschlag. Färbt sich rot und erweicht unterhalb 100°, ist gegen 140° unter Abgabe von Stickoxyden völlig geschmolzen. Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwer in Benzin. — Sehr zersetzlich.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-1[1]-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther $C_9H_8O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid mit Alkohol (Z., W., *A.* **320**, 190 Anm.). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.6)-on-(4) beim Kochen mit Äthylalkohol (Z., SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 296). — Nadeln. F: 128° (Z., SCH., E.).

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-1[1]-acetoxy-1-methyl-benzol, [2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_6O_3Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylbromid bei kurzem Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 193). Aus 2.3.6.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Erhitzen mit Essigsäure (Z., SCH., E., *A.* **328**, 296). — Nadeln (aus Benzol + Benzin) oder aus Eisessig. F: 170°; leicht löslich in heißem Eisessig, Äther, Aceton, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin (Z., W.). — Wird durch Erwärmen mit Alkali verseift (Z., SCH., E.). Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Diacetat (s. u.) über (Z., W.).

2.3.5.6-Tetrachlor-4.1[1]-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_8O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 188). Aus [2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl]-acetat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Brom-4.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 2-Brom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von ca. 40%iger Formaldehydlösung auf eine Lösung von m-Bromphenol in 10%iger Natronlauge (AUWERS, STRECKER, *A.* **334**, 330). — Nädelchen (aus Benzol). F: 137—138°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin.

3.5-Dibrom-4.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_6O_2Br_2$ = HO·$C_6H_2Br_2$·CH_2·OH. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid bei 5—6-stdg. Stehen der mit etwas Wasser versetzten Acetonlösung bei Zimmertemperatur (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3377). — Tafeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

3.5-Dibrom-4-oxy-1[1]-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_8O_2Br_2$ = HO·$C_6H_2Br_2$·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und Methylalkohol (A., D., *B.* **32**, 3378). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol und Methylalkohol bei 130—140° (A., D.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 71—72°. In allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich.

3.5-Dibrom-4-oxy-1[1]-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-äther $C_9H_{10}O_2Br_2$ = HO·$C_6H_2Br_2$·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und Alkohol (A., D., *B.* **32**, 3378). — Prismen (aus Ligroin). F: 93,5—94,5°.

3.5-Dibrom-1[1]-oxy-4-acetoxy-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzylalkohol $C_9H_8O_3Br_2$ = CH_3·CO·O·$C_6H_2Br_2$·CH_2·OH. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzyljodid in acetonischer Lösung durch feuchtes Silberoxyd bei Zimmertemperatur (A., D., *B.* **32**, 3379). — Zähes, hellgelbes Öl. — Liefert beim Digerieren mit alkoh. Kalilauge 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol.

3.5-Dibrom-4-oxy-1[1]-acetoxy-1-methyl-benzol, [3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_8O_3Br_2$ = HO·$C_6H_2Br_2$·CH_2·O·CO·CH_3. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat (A., D., *B.* **32**, 3378). Aus Methyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-amin CH_3·N(CH_2·$C_6H_2Br_2$·OH)$_2$ beim Kochen mit Eisessig (A., SCHRÖTER, *A.* **344**, 159). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 114,5° bis 115,5° (A., D.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Ligroin (A., D.). — Wird aus der sehr verd. alkal. Lösung bei sofortigem Zusatz von Salzsäure unverändert ausgefällt; läßt man die nicht zu verdünnte alkal. Lösung nur wenige Sekunden stehen, so fällt mit Salzsäure eine bei 240—250° schmelzende, rotbraune, amorphe Substanz aus (A., D.). Alkohole verändern in der Kälte das Acetat nicht; bei andauerndem Kochen damit entstehen die entsprechenden Äther (A., D.).

3.5-Dibrom-4.1[1]-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_{10}O_4Br_2$ = CH_3·CO·O·$C_6H_2Br_2$·CH_2·O·CO·CH_3. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., D., *B.* **32**, 3380). In der gleichen Weise aus 3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzylalkohol und aus [3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-acetat (A., D.). Aus 3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid in Benzol durch Silberacetat (A., D.). Aus Methyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCHRÖTER, *A.* **344**, 159). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 68—70° (A., D.). Schwer löslich in kaltem Ligroin, Petroläther, Äthylalkohol und Methylalkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (A., D.). — Die Eisessiglösung liefert beim Behandeln mit HI in der Kälte das Acetat des 3.5-Dibrom-4-oxy-benzyljodids, bei 80° dagegen 3.5-Dibrom-4-oxy-benzyljodid (A., D.).

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_4O_2Cl_2Br_2$ = HO·$C_6Cl_2Br_2$·CH_2·OH. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylbromid beim Kochen mit Aceton und wenig Wasser (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 341). — Nadeln (aus Benzol). Fängt bei 175° an sich zu zersetzen.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-1[1]-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[3.6-dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_6O_2Cl_2Br_2$ = HO·$C_6Cl_2Br_2$·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-benzylbromid durch Erhitzen mit Methylalkohol (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 342). Bei der Einw. von Methylalkohol auf das aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol und Salpetersäure in Eisessig entstehende Dichlor-dibrom-methylchinitrol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2$ (S. 407) (Z., B.). — Tafeln (aus Benzol). F: 155°.

2.3.5-Tribrom-4.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_5O_2Br_3$ = HO·C_6HBr_3·CH_2·OH. *B.* Man erwärmt 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid mit Aceton und etwas Wasser, bis sich eine Probe in Soda löst (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 209). — Nadeln (aus Benzol). F: 138°. Zersetzt sich oberhalb 200° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin.

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1[1]-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_7O_2Br_3$ = HO·C_6HBr_3·CH_2·O·CH_3. *B.* Man kocht 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid mit Methylalkohol, bis sich eine Probe in Alkali löst (Z., W., *A.* **320**, 210). — Nadeln (aus Benzin). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, löslich in Benzin und Ligroin.

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1[1]-acetoxy-1-methyl-benzol, [2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_7O_3Br_3$ = HO·C_6HBr_3·CH_2·O·CO·CH_3. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylbromid mit Essigsäure und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 211). —

Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 123°. Zersetzt sich bei 200° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, sehr wenig in Benzin. — Wird von Alkalilauge zu 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylalkohol verseift. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat des 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylalkohols.

2.3.5-Tribrom-1¹-methoxy-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-benzyl]-äther $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzyl]-äther durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 210). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

2.3.5-Tribrom-4.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_9O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzylalkohol durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 209). Beim Kochen des 2.3.5-Tribrom-4-acetoxy-benzylbromids mit Eisessig und Natriumacetat (Z., W.). Beim Kochen des [2.3.5-Tribrom-4-oxy-benzyl]-acetats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W.). — Nadeln (aus Benzin). F: 107°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin und Ligroin.

2.3.5.6-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_4O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erwärmt 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit Aceton und etwas Wasser kurze Zeit und läßt die Lösung so lange stehen, bis sich eine Probe vollständig in Soda löst (Z., W., *A.* **320**, 213). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Aceton). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, wenig in Benzol, sehr wenig in Benzin (Z., W.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Z., Böttcher, *A.* **343**, 107). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff auf 100° 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylchlorid (Z., B.). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther (Z., W.).

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther $C_8H_6O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit Methylalkohol, bis sich eine Probe vollständig in Soda löst (Z., W., *A.* **320**, 215). Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol beim Kochen mit Methylalkohol (Z., W.). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 144°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Äther und Benzin. Leicht löslich in Soda und verd. Natronlauge.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_6O_3Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit Eisessig und Natriumacetat, bis sich eine Probe vollständig in Soda löst (Z., W., *A.* **320**, 217). Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylchlorid beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat (Z., Böttcher, *A.* **343**, 129). Aus Methyl-bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Eisessig (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 165); in der gleichen Weise aus N-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-piperidin (A., Sch.), ebenso aus Benzyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin (A., Sch.). — Nadeln (aus Benzin). F: 159° bis 160° (Z., W.). Leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, heißem Eisessig, schwer in Benzin (Z., W.).

Eine bei 153—154° schmelzende Modifikation des Acetates wurde beim Kochen von 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $O:C_6Br_4:CH_2$ mit Eisessig und Natriumacetat erhalten (Z., B.).

2.3.5.6-Tetrabrom-1¹-methoxy-4-acetoxy-1-methyl-benzol, Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-benzyl]-äther $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 215). — Nadeln (aus Eisessig). F: 177—178°.

2.3.5.6-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_8O_4Br_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **320**, 214); in der gleichen Weise aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-acetoxy-benzylbromid (Z., W.) und aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-acetoxy-benzylchlorid (Z., Böttcher, *A.* **343**, 129). Aus Methyl-bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 165); in der gleichen Weise aus N-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-piperidin (A., Sch.). — Blättchen (aus Eisessig oder Benzin). F: 154—156°; löslich in Aceton, Äther, Eisessig, Alkohol, Benzol, Benzin (Z., W.).

[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-nitrit $C_7H_3O_3NBr_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid, gelöst in 10 Tln. Aceton, und 0,5 Tln. KNO_2, gelöst in 5 Tln. Wasser und 5 Tln. Aceton (Zincke, Böttcher, *A.* **343**, 115). — Nadeln (aus Benzol + enzin). F: 143° (Zers.). Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Eisessig, Alkohol, Benzol. — Beim Kochen mit Methylalkohol und etwas NaOH entsteht Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther.

[2.3.5.6-Tetrabrom-4-acetoxy-benzyl]-nitrit $C_9H_5O_4NBr_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. *B.* Aus [2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-nitrit mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., B., *A.* **343**, 116). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

3-Nitro-4.1¹-dioxy-1-methyl-benzol, 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2459. — *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 20 g o-Nitro-phenol mit 50 g 40%iger Formaldehydlösung und 100 g konz. Salzsäure (ST., BE.). Aus 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 136680; *C.* **1902** II, 1439). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 97°; löslich in Äther, Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol (ST., BE.). — Gibt in absol. Alkohol mit HCl 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid (ST., BE.).

3-Nitro-1¹-oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol, 3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen einer methylalkoholischen Lösung des 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohols mit Methyljodid und Kali (STOERMER, BEHR, *B.* **34**, 2459). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 69°. — Durch Oxydation entsteht 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure.

3-Nitro-4-oxy-1¹-äthoxy-1-methyl-benzol, Äthyl-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-äther $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid durch Erhitzen mit Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 136680; *C.* **1902** II, 1439). — F: 26°.

5-Brom-3-nitro-4-oxy-1¹-acetoxy-1-methyl-benzol, [5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_8O_5NBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzylbromid beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 266). Aus Diäthyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Eisessig (A., SCH.); in der gleichen Weise aus Diisoamyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-amin (A., SCH.). — Gelbe Prismen und Tafeln (aus Eisessig). F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

5-Brom-3-nitro-4.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_{10}O_6NBr = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-acetat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCH., *A.* **344**, 267). Beim Kochen von Diisoamyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (A., SCH.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58—59°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Bis-[4-oxymethyl-phenyl]-sulfon, 4.4'-Bis-oxymethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = O_2S[C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH]_2$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von Bis-[4-brommethyl-phenyl]-sulfon mit 2 Tln. K_2CO_3 und 40 Tln. Wasser (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 708). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. Nicht flüchtig.

4-Methoxy-1¹-sulfhydryl-1-methyl-benzol, 4-Methoxy-benzylmercaptan, Anisylmercaptan $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-methoxy-benzyl]-disulfid (s. u.) (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1446). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — AgC_8H_9OS. Gelber, amorpher Niederschlag.

Bis-[4-methoxy-benzyl]-disulfid, 4.4'-Dimethoxy-dibenzyldisulfid, Dianisyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus 5 g Anisaldehyd und 125 ccm alkoh. Ammoniumsulfidlösung (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 323; vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1445). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (M., Z.). Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Benzol (B., F.). — Gibt bei der Reduktion Anisylmercaptan (B., F.). Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl (M., Z.). Gibt mit konz. Schwefelsäure und $FeCl_3$ Rotfärbung (M., Z.).

Thiocyansäure-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-ester, 3.5-Dibrom-4-oxy-1¹-rhodan-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylrhodanid $C_8H_5ONBr_2S = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und Rhodankalium in Aceton (STEPHANI, *B.* **34**, 4285). — Schuppen (aus Ligroin). F: 108—109°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin. — Ist gegen siedenden Alkohol beständig. Alkalien spalten sofort Rhodanwasserstoff ab.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1¹-sulfhydryl-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylmercaptan $C_7H_4OBr_4S = HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit der 3-fachen Menge alkoh. Natriumhydrosulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben etwas Bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-sulfid (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 117). — Nadeln oder Prismen (aus Benzin). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol.

Bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-sulfid, 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktabrom-4.4'-dioxy-dibenzylsulfid $C_{14}H_6O_2Br_8S = (HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-

benzylbromid mit alkoh. Natriumhydrosulfidlösung in geringer Menge neben 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylmercaptan (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 118). — Krystallpulver. F: ca. 255° (Zers.). Leicht löslich in Alkali.

Diacetat des 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylmercaptans, Thioessigsäure-S-[2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-benzyl]-ester $C_{11}H_8O_3Br_4S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylmercaptan beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **343**, 118). — Krystalle (aus Benzin). F: 132—133°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

11. Derivat eines ***Oxybenzylalkohols*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ ***mit ungewisser Stellung des Phenolhydroxyls.***

x-Chlor-x.1[1]-dioxy-1-methyl-benzol, x-Chlor-x-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Chloroxybenzylchlorid vom Schmelzpunkt 93° (S. 428) durch Kochen mit Wasser (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2460). — Nädelchen (aus Benzol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther, Chloroform.

3. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von Äthylchinon (Syst. No. 671a) (BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1130). — Nadeln oder Tafeln. F: 112—113°.

3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-1-äthyl-benzol $C_8H_7O_2Br_3 = C_2H_5\cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Aus dem 3.5.6-Tribrom-2-äthyl-benzochinon-(1.4) in Eisessig mit $SnCl_2$ in der Kälte (ZINCKE, *B.* **34**, 255; Z., REINBACH, *A.* **341**, 363). — Nadeln (aus Benzin). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diacetat $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = C_2H_5\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Prismen oder Tafeln (aus verd. Eisessig). F: 156—157°; ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Z., R., *A.* **341**, 363).

2. ***3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$ (vgl. Nr. 3). *B.* Durch Zers. des Dichlormethylendioxy-äthyl-benzols $C_2H_5\cdot C_6H_3<_{O}^{O}>CCl_2$ (Syst. No. 2672) mit siedendem Wasser (DELANGE, *C. r.* **138**, 1701). — Nadeln (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 39°. Kp_{19}: 157—160°. Leicht löslich außer in Ligroin.

4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *V.* Im Nadelholzteer (NENCKI, SIEBER, *A. Pth.* **33**, 12; STRÖM, *Ar.* **237**, 538). Im Kreosot aus Buchen- und Eichenholzteer (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 704). — Öl. Kp: 234—236° (N., SI.), 229° bis 230° (B., CH.). D°: 1,0959 (B., CH.). D: 1,067 (N., SI.). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Protocatechusäure (N., SI.). — Wird durch wenig $FeCl_3$ blaugrün, durch etwas mehr $FeCl_3$ rein grün gefärbt, die grüne Färbung wird auf Zusatz von Soda violett (N., SI.). — Das Carbonat schmilzt bei 108,5° und ist in Äther fast unlöslich (B., CH.). — $Ba(C_9H_{11}O_2)_2+2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 100—110° unter Bräunung (N., SI.).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_{12}O_2+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. F: 90° (N., SI.).

4-Äthyl-brenzcatechin-carbonat $C_9H_8O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_3<_{O}^{O}>CO$ s. Syst. No. 2742.

1[1].1[2]-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-styrol in Äther mit Brom (BARGER, JOWETT, *Soc.* **87**, 972). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 102°. — Gibt mit wäßr. Aceton 1[2]-Brom-1[1]-oxy-3.4-dimethoxy-benzol.

3. ***2.3- oder 3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 3 oder 4-Äthyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$ (vgl. Nr. 2). *B.* Beim Erhitzen seines Diäthyläthers (s. u.) mit HI (HIRSCHEL, *M.* **23**, 188). — Flüssig. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Gibt mit $FeCl_3$ eine schmutziggrüne Färbung, die auf Zusatz von Na_2CO_3 in violett und rubinrot übergeht.

2.3- oder 3.4-Diäthoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von C_2H_5Br und alkoh. Kalilauge auf Pyrogallol auf dem Wasserbade neben anderen Produkten (HIRSCHEL, *M.* **23**, 187). — Öl. Kp_{15}: 121°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Äthyl-brenzcatechin.

x-Brom-x-nitro-2.3- oder 3.4-diäthoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{16}O_4NBr = C_2H_5 \cdot C_6HBr(NO_2)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man gibt zu einer Eisessiglösung des 3 oder 4-Äthyl-brenzcatechin-diäthyläthers Brom und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (D: 1,4) (HIRSCHEL, *M.* **23**, 191). — Nadeln (aus Eisessig). F: 78°.

x.x-Dinitro-2.3- oder 3.4-diäthoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3 oder 4-Äthyl-brenzcatechin-diäthyläther und rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung (H., *M.* **23**, 189). — Grünlichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

x-Brom-x.x-dinitro-2.3- oder 3.4-diäthoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{15}O_6N_2Br = C_2H_5 \cdot C_6Br(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus x-Brom-x-nitro-2.3- oder 3.4-diäthoxy-1-äthyl-benzol und rauchender Salpetersäure (D: 1,51) (H., *M.* **23**, 191). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 65° bis 66°.

4. ***2.4- oder 2.6- oder 3.5-Dioxy-1-äthyl-benzol, x-Äthyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Nitroso-äthyl-resorcin-monoäthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot C_6H_2(NO)(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Äthoxy-äthyl-p-benzochinon-monoxim $C_2H_5 \cdot C_6H_2(:N \cdot OH)(:O)(O \cdot C_2H_5)$, Syst. No. 775.

5. ***2.1¹-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1¹-Oxy-2-methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Methoxy-benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **36**, 3588; PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2077). — Öl. Kp_{17}: 124—126° (P., E.). Kp_{11}: 119—120° (K.). $D_4^{14,7}$: 1,0862 (K.). Schwer löslich in Wasser (K.). n_D: 1,5379 (K.).

1¹-Oxy-2-methoxymethoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Methoxymethoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf den Methoxymethyläther des Salicylaldehyds in Äther (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Flüssig. Kp_{12}: 141—143°. D^{19}: 1,065. Mit den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht mischbar, unlöslich in Wasser. — Ist gegen Alkalien beständig. Gibt mit alkoh. Schwefelsäure o-Oxy-styrol.

1².1²-Dichlor-2-methoxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, {Dichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbin}-acetat $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung des {Trichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbin}-acetats (s. u.) mit Zinkspänen in Alkohol als Nebenprodukt (LEBEDEW, Ж. **32**, 205; *C.* **1900** II, 326). — F: 108°.

1².1².1²-Trichlor-1¹-oxy-2-methoxy-1-äthyl-benzol, Trichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 14 g KOH, 50 g trocknem Äther, 50 g Chloroform und etwas CaO auf 30 g Salicylaldehydmethyläther (L., Ж. **32**, 199; *C.* **1900** II, 326). — F: 53°. Kp_{12}: 174°. D_0^0: 1,4473.

1².1².1²-Trichlor-2-methoxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, {Trichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbin}-acetat $C_{11}H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Trichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol (L., Ж. **32**, 199; *C.* **1900** II, 326). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SSUSCHTSCHINSKI, Ж. **32**, 200; *C.* **1900** II, 326). F: 58° (L.). — Durch Einw. von Zinkspänen in Alkohol entsteht β.β-Dichlor-o-methoxy-styrol neben {Dichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbin}-acetat (L.).

6. ***3.1¹-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, α-[3-Oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von m-Oxy-acetophenon, gelöst in verd. Methylalkohol, mit 2%igem Natriumamalgam (BIGINELLI, *G.* **24** I, 441). — Krystalle (aus Äther). F: 116—117°.

1¹-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[3-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Methoxy-benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **36**, 3591). — Öl. Kp_{12}: 132° bis 133°. D_4^{18}: 1,0781. n_D: 1,5325. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure m-Methoxy-acetophenon.

7. ***4.1¹-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1¹-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Methoxy-phenyl-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Methylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **36**, 3592). — Anisartig riechendes, brennend

und zugleich süß schmeckendes Öl. Läßt sich im Vakuum destillieren (K.). D_4^{16}: 1,086 (K.). n_D: 1,537 (K.). Durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf 180—200° können 2.3-x-Trichlor-6-methoxy-thionaphthen und 2.3.x.x-Tetrachlor-6-methoxy-thionaphthen erhalten werden (BARGER, EWINS, *Soc.* **93**, 2089).

1¹-Oxy-4-äthoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Äthoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des p-Äthoxy-acetophenons mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **36**, 3593). — Nadeln (aus Ligroin). F: 48°. Kp_{11}: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4 oder 1¹-Oxy-1¹ oder 4-acetoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das salpetrigsaure Salz des α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamins im CO_2-Strom und behandelt das entstehende Produkt mit Essigsäureanhydrid (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2124). — Öl. Kp_{20}: ca. 200°.

1².1².1²-Trichlor-1¹-oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol, Trichlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol, Chloral und $AlCl_3$ (DINESMANN, *C. r.* **14**, 201, 203). — F: 55—56°. Kp_{16}: 184—186°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein Produkt, das durch KOH in Chloroform und Anissäure gespalten wird.

1².1².1²-Trichlor-4-methoxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, [Trichlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbin]-acetat $C_{11}H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. F: 79° bis 81° (D., *C. r.* **141**, 203).

3.5-Dibrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch Wasser (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 237). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol; schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Benzin. Löslich in Alkalien.

3.5-Dibrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch Methylalkohol (Z., L., *A.* **322**, 238). — Nadeln (aus Benzin). F: 100—101°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

3.5-Dibrom-4-oxy-1¹-äthoxy-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1 -Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch Äthylalkohol (Z., L., *A.* **322**, 238). — Prismenförmige Krystalle (aus Benzin). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkalien.

3.5-Dibrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 55—56°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Z., L., *A.* **322**, 237).

2.3.5-Tribrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[2.3.5-Tribrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Aceton auf 2.3.5.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 201). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 117—118°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol; löslich in Benzin. Löst sich unverändert in Soda und Alkalien.

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Methylalkohol (Z., S., R., *A.* **322**, 202). — Kugelige Krystallaggregate (aus Benzin). F: 97°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzin. Löst sich in Alkalien.

2.3.5-Tribrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, [Methyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbin]-acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.3.5.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat (Z., S., R., *A.* **322**, 202). — Krystalle (aus Benzin). F: 136—137°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Eisessig und Benzin. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung.

2.3.5-Tribrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 2.3.5-Tribrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzols oder seines Monoacetats (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 202). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 71°.

3.5.1²-Tribrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_7O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch wäßr. Aceton (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 233). — Säulen (aus Benzol + Benzin). F: 107°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, schwer in Benzin. Löslich in Soda und Alkalien.

3.5.1²-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_9O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Methyl-

alkohol (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 234). — Nadeln (aus Benzin). F: 112°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, löslich in Benzin. Löst sich in Alkalien.

3.5.1²-Tribrom-4-oxy-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Alkohol (Z., L., *A.* **322**, 234). — Tafeln (aus Benzin). F: 86°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, löslich in Benzin. Löst sich in Alkalien.

3.5.1²-Tribrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 3.5.1²-Tribrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., L., *A.* **322**, 233). — Krystalle (aus Benzin). F: 103°.

2.3.5.1²-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_6O_2Br_4 = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch wäßr. Aceton (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 203). — Blättchen (aus Benzol-Benzin). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Benzin. — Wird durch Alkalien unter Abspaltung von HBr zersetzt.

2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_8O_2Br_4 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.1 .1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Methylalkohol (Z., S., R., *A.* **322**, 204). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzin.

2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, {Brommethyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbin}-acetat $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.1¹.1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat (Z., S., R., *A.* **322**, 205). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 164—165°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, schwer in Benzin, sehr schwer in Äther. Löst sich in Soda und Alkalien unter Zersetzung.

2.3.5.1²-Tetrabrom-1¹-methoxy-4-acetoxy-1-äthyl-benzol $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 2.3.5.1²-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 204). — Nadeln (aus Benzin). F: 90—91°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.3.5.1²-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 2.3.5.1²-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzols oder seines Monoacetats (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 203). — Spieße (aus Benzin). F: 110—111°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Benzin.

3.5.1².1²-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Dibrommethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, β.β-Dibrom-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_6O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Aceton auf 3.5.1¹.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 231). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 147—148°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

3.5.1².1²-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_8O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen des 3.5.1¹.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1-äthyl-benzols mit Methylalkohol (Z., L., *A.* **322**, 232). — Nadeln (aus Benzin). F: 72°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und in Sodalösung.

3.5.1².1²-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1².1²-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., L., *A.* **322**, 231). — Prismen (aus Benzin). F: 103°.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Dibrommethyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, β.β-Dibrom-α-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_5O_2Br_5 = CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch wäßr. Aceton (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 206). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 125—126°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, löslich in Benzin. — Wird durch Alkalien oder Soda unter Abspaltung von HBr in amorphe Verbindungen übergeführt.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_7O_2Br_5 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch Methylalkohol (Z., S., R., *A.* **322**, 207). — Kugelige Aggregate (aus Benzin). F: 120°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Soda.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, {Dibrommethyl-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-carbin}-acetat $C_{10}H_7O_3Br_5 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-methyl-benzol durch Kochen mit Eisessig

und Natriumacetat (Z., S., R., *A.* **322**, 208). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 128—129°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, löslich in Benzin. Löst sich langsam in Sodalösung, schnell in wäßr. Alkalilaugen; die Lösungen bräunen sich beim Stehen.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-1¹-methoxy-4-acetoxy-1-äthyl-benzol $C_{11}H_9O_3Br_5 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.1².1²-Pentabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 207). — Blättchen (aus Benzin). F: 150° bis 151°.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_9O_4Br_5 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.1².1²-Pentabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol oder seinem Monoacetat (s. o.) durch Essigsäureanhydrid (Z., S., R., *A.* **322**, 207). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 131—132°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Dibrommethyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, β.β-Dibrom-α-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_4O_2Br_6 = CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch wäßr. Aceton (Z., S., R., *A.* **322**, 209). Aus der Verbindung $CHBr_2 \cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$ durch wäßr. Aceton (Z., S., R., *A.* **322**, 214). — Nadeln (aus schwach verd. Eisessig oder aus Benzol + Benzin). F: 156—157°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Alkohol, löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Benzin. Leicht löslich in Soda und Alkalien.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol $C_9H_6O_2Br_6 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit siedendem Methylalkohol (Z., S., R., *A.* 322, 210). — Rhomboedrische Krystalle. F: 109—110°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Methylalkohol, löslich in Eisessig und Benzin. Leicht löslich in Alkalien.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1-äthyl-benzol, {Dibrommethyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-carbin}-acetat $C_{10}H_6O_3Br_6 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol durch Eisessig und Natriumacetat (Z., S., R., *A.* **322**, 210). — Krystalle. F: 177—178°. Leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzin. Ziemlich leicht löslich in Alkalien; wird durch Wasser aus der alkal. Lösung unzersetzt ausgefällt.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4.1¹-diacetoxy-1-äthyl-benzol $C_{12}H_8O_4Br_6 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., S., R., *A.* **322**, 209). — Krystalle (aus Benzin-Benzol). F: 124—125°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, schwer in Eisessig, sehr wenig in Benzin.

1²-Nitro-1¹-oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol, Nitromethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_{11}O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Anisaldehyd und Nitromethan durch Natriummethylat (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **29**, 523). — $NaC_9H_{10}O_4N$. Weißes Pulver.

8. ***2.1²-Dioxy-1-äthyl-benzol, β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten durch 24-stdg. Erhitzen von 5 g Cumaron mit 10 g Ätzkali und 20 g Alkohol auf 200° (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1809). — Dickes Öl. Kp_{12}: 168—169°; Kp_{18}: 177—178°. D^{18}: 1,1531. Kaum löslich in kaltem Wasser. n_D^{18}: 1,5575. — Färbt sich mit $FeCl_3$ und anderen Oxydationsmitteln blau. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Natronlauge.

1²-Oxy-2-äthoxy-1-äthyl-benzol, β-[2-Äthoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohols mit C_2H_5I in Natriumäthylatlösung (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1811). - Lauchartig riechendes Öl. Kp_{14}: 136—137°. — Liefert in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ kleine Mengen Äthyläthersalicylsäure.

2 oder 1²-Oxy-1² oder 2-acetoxy-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol mit Eisessig und Salzsäure (STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1631). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64,5°. Siedet unter 30 mm Druck zwischen 170° und 180°.

9. ***4.1²-Dioxy-1-äthyl-benzol, β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Tyrosin durch Einw. von lebender Hefe bei der alkoh. Vergärung des Zuckers (EHRLICH, *B.* **40**, 1047). — F: 92,5°.

1²-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol, β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylenchlorhydrin und 2 Mol.-Gew.

4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 30; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). Aus 4-Methoxy-phenylessigsäure-äthylester durch Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Durch Verseifen des 4-Methoxy-1²-acetoxy-1-äthyl-benzols (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 350). — Anisartig riechende Blättchen. F: 22—23° (BOU., BL.), 23—24° (T.), 24° (G.). Kp: 334—336° (BOU., BL.), 264° bis 266° (T.); Kp_{13}: 143—144° (G.); Kp_{12}: 150° (T.); Kp_{11}: ca. 145° (BOU., BL.). Fast unlöslich in Ligroin (G.).

4-Methoxy-1²-acetoxy-1-äthyl-benzol, {β-[4-Methoxy-phenyl]-äthyl}-acetat $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Methoxy-phenylacetaldehyds mit Zink und Essigsäure (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 350). — Kp_{11}: 156° bis 157°; Kp: 277—278°. D^0: 1,101.

10. ***1¹.1²-Dioxy-1-äthyl-benzol, Phenyl-äthylenglykol, Phenylglykol, Styrolenalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man kocht 1 Tl. Styroldibromid (Bd. V, S. 356) mit $^1/_2$ Tl. Kaliumcarbonat und 2 Tln. Wasser 3—4 Tage (ZINCKE, *A.* **216**, 293). Neben β-Phenyl-äthylalkohol bei der Reduktion von Benzoylcarbinol durch Aluminiumamalgam (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 557). — Nadeln (aus Ligroin und Benzol). F: 67—68°; Kp_{755}: 272—274° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin (Z., *A.* **216**, 294). — Liefert beim Überleiten über eine glühende Platinspirale neben anderen Produkten Phenylglyoxal (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 45). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,35) Benzoylcarbinol und Benzoylameisensäure (Z., *A.* **216**, 305, 307). Wird durch Chromsäure oder übermangansaures Kalium zu Benzaldehyd und Formaldehyd bzw. Ameisensäure oxydiert (Z., *A.* **216**, 304). Gebt beim Kochen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 5 Tln. Wasser in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (s. u.) über (Z., *A.* **216**, 298; vgl. FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1596 Anm. 2). Beim Kochen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser entsteht Phenylacetaldehyd (Z., *A.* **216**, 298). Beim Kochen mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen konz. Schwefelsäure und Wasser entsteht 2-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687—688) (BREUER, Z., *B.* **11**, 1404; *A.* **226**, 23; Z., *A.* **240**, 137).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (vgl. FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1596 Anm. 2). *B.* Neben Phenylacetaldehyd beim Kochen von Styrolenalkohol mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 5 Tln. Wasser (ZINCKE, *A.* **216**, 298). — Dickes, gelbliches Öl. Kp_{50}: 260°; verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen; unlöslich in Wasser (Z., *A.* **216**, 298). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Benzoesäure (Z., *A.* **216**, 299). Liefert mit PBr_5 unter teilweiser Verharzung Styroldibromid (Z., *A.* **216**, 299). Geht beim Kochen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, bei der Einw. von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in Phenylacetaldehyd über (Z., *A.* **216**, 299). Gibt beim Kochen mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen konz. Schwefelsäure und Wasser 2-Phenyl-naphthalin (Z., *A.* **216**, 299 Anm.; *A.* **240**, 137). Wird durch alkoh. Ammoniak bei 140—150° nicht verändert; reagiert nicht mit Säureanhydriden (Z., *A.* **216**, 299). Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure das Dibenzoat des Phenylglykols (Z., *A.* **216**, 299).

1¹-Oxy-1²-methoxy-1-äthyl-benzol, α-Oxy-β-methoxy-α-phenyl-äthan $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹-oxy-1-äthyl-benzol und Natriummethylat, neben der Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 812). — Kp_{18}: 132°. Kp_{760}: 237° bis 238°. D^0: 1,080.

1¹-Oxy-1²-äthoxy-1-äthyl-benzol, α-Oxy-β-äthoxy-α-phenyl-äthan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹-oxy-1-äthyl-benzol und alkoh. Kalilauge (T., *C. r.* **145**, 812). — Kp_{760}: 242—243°. D^0: 1,054.

1¹.1²-Diformyloxy-1-äthyl-benzol, Phenylglykoldiformiat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Phenylglykol und überschüssigem Ameisenessigsäure-anhydrid (Bd. II, S. 165) (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 425). — Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{25}: 164—165°. D^0: 1,2091.

1¹.1²-Diacetoxy-1-äthyl-benzol, Phenylglykoldiacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5 Tln. Styroldibromid mit 4 Tln. Kaliumacetat und 8 Tln. Eisessig (ZINCKE, *A.* **216**, 291). Beim Kochen von Phenylglykol mit Essigsäureanhydrid (Z.). — Dickes Öl. Kp_{25}: 183—185°; Kp_{755}: 274° (korr.). Wenig löslich in Wasser.

4-Brom-1¹.1²-dioxy-1-äthyl-benzol, [4-Brom-phenyl]-äthylenglykol, p-Bromphenylglykol $C_8H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei 10-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Brom-styrol-dibromid mit 1 Mol.-Gew. Pottasche in 5 Tln. Wasser (SCHRAMM, *B.* **24**, 1335). — Nadeln (aus Wasser). F: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in kaltem Benzol.

$1^1.1^2$-Dirhodan-1-äthyl-benzol, Phenyläthylendirhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von Styroldibromid mit Rhodankalium und Alkohol (NAGEL, *A.* **216**, 324). — Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol (aus Benzol), die bei 62° schmelzen und das Krystallbenzol an der Luft verlieren. Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 101—102°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Toluol, weniger in Ligroin. Wenig löslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° NH_3 und H_2S. Gibt mit Salpetersäure 4-Nitro-$1^1.1^2$-dirhodan-1-äthyl-benzol und 4-Nitro-benzoesäure.

Verbindung $C_{16}H_{16}S$ oder $C_{16}H_{14}S$. *B.* Neben Rhodanammonium bezw. Rhodankalium beim Erhitzen von Phenyläthylendirhodanid mit alkoh. Schwefelammonium oder alkoh. Schwefelkalium auf 100° (NAGEL, *A.* **216**, 328). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150—151°.

4-Nitro-$1^1.1^2$-dirhodan-1-äthyl-benzol, [4-Nitro-phenyl]-äthylendirhodanid $C_{10}H_7O_2N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Phenyläthylendirhodanid mit rauchender Salpetersäure (NAGEL, *A.* 216, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. — Liefert bei der Oxydation 4-Nitro-benzoesäure.

11. ***3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 4.5-Dimethyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Orcincarbonsäure (Syst. No. 1106) mit alkoh. Natriumäthylat und CH_3I (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 795; vgl. H., W., *M.* **24**, 910). Aus Methylendiorcin (Syst. No. 597) durch Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge (SIMON, *A.* **329**, 305). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natronlauge und Zinkstaub auf Cetrarsäure (Syst. No. 4864) (S., *Ar.* **244**, 459). — Nadeln (aus Benzol); F: 115—117° (H., W., *M.* **27**, 795). Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser); verliert das Krystallwasser über konz. Schwefelsäure; schmilzt wasserfrei bei 136—137°; sublimierbar; ziemlich schwer löslich in Benzol, Chloroform, sehr wenig in Petroläther, Ligroin, CS_2, sonst leicht löslich (S., *A.* **329**, 305). — Liefert bei vorsichtiger Bromierung mit 4 Mol.-Gew. Brom in Chloroform die Verbindung $C_8H_8O_2Br_2$ (s. u.) und das 4.4.6- oder 4.6.6-Tribrom-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (S., *Ar.* **244**, 461). Gibt in Eisessig mit einem großen Überschuß von Brom 4.4.6.6-Tetrabrom-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (S., *A.* **329**, 307). Läßt sich mit Formaldehyd kondensieren (S., *A.* **329**, 308). Liefert mit Diazoaminobenzol in Alkohol Bis-benzolazo-dioxy-dimethyl-benzol (S., *A.* **329**, 307). Die wäßr. Lösung von 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol wird durch $FeCl_3$ indigblau gefärbt (S., *A.* **329**, 305).

Verbindung $C_8H_8O_2Br_2$. *B.* Aus 0,4 g 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol und 1,1 g (4 Mol.-Gew.) Brom in Gegenwart von Chloroform, neben 4.4.6- oder 4.6.6-Tribrom-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (SIMON, *Ar.* **244**, 461). — Nadeln. F: 98°. Löslich in Benzol. — Gibt bei der weiteren Bromierung in Gegenwart von Eisessig das 4.4.6.6-Tetrabrom-1.2-dimethylcyclohexen-(1)-dion-(3.5).

3 oder 5-Oxy-5 oder 3-methoxy-1.2-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol und Diazomethan in Äther (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 795). — Krystalle (aus Benzol). F: 83°.

4 oder 6-Brom-3.5-dioxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6HBr(OH)_2$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol in Eisessig mit Brom (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 796). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 142°.

12. ***3.6-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.3-Dimethyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 671a) mit SO_2 (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2673). — Krusten (aus Wasser). Schmilzt bei 221° unter teilweiser Zersetzung.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Blättchen. F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3252).

4.5-Dichlor-3.6-dioxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des entsprechenden Dichlor-dimethyl-chinons (Syst. No. 671a) (CLAUS, BERKEFELD, *J. pr.* [2] **43**, 585). — Nadeln. F: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

13. ***4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 4.5-Dimethyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) mit o-Phenylendiamin unter Kühlung in Eisessiglösung (durch Reduktion), neben 2.3-Dimethylphenazin (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2922). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 79—82°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser. — Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag und mit $FeCl_3$ eine gelbe Färbung.

14. ***4.1¹-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus m-Kresol und Formaldehyd in verd. Natronlauge, neben geringen Mengen eines Isomeren, das mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung gibt (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). — Krystalle (aus Essigester). F: 122°. — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung hellgrün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

3.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzylalkohol $C_8H_7O_2Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifung seines, bei der Reduktion des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Zinkstaub in Eisessig entstehenden Diacetats mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3031). Durch Einw. von wäßr. Aceton auf 3.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., v. E.). — Nadeln (aus Benzol), die sich unter Wasserabspaltung bei 170—180° verflüssigen. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwerer in Benzol und Xylol. — Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromtoluchinon.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5.6-tribrom-4-oxy-2-methyl-benzyl]-äther $C_9H_9O_2Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol einige Minuten mit Methylalkohol (A., ROVAART, *A.* **302**, 102). — Nadeln (aus Eisessig). F: 122—123°. Ziemlich schwer löslich.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, [3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6.1¹ Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch Aufkochen mit Natriumacetat in heißer, essigsaurer Lösung (A., R., *A.* **302**, 104). Durch Reduktion des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Zink und Eisessig (A., v. E., *B.* **32**, 3032). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 140—142° (A., v. E.), 142—143° (A., R.). Mäßig löslich in kaltem Eisessig, schwer in Benzol, leicht in Alkohol unter Zersetzung (A., R.). — Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht eine alkalilösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 117° (A., v. E.).

3.5.6-Tribrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 3.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3031). Beim Kochen des N-[3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzyl]-piperidins mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *A.* **344**, 176). — Nadeln. F: 135—137°; ziemlich leicht löslich (A., v. E.).

3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-brommethyl-benzylalkohol $C_8H_6O_2Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Aceton auf 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., v. E., *B.* **32**, 3019; vgl. A., *B.* **32**, 2997). — Nadeln (aus Benzol). F: 166—167° (A., v. E.). Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich (A., v. E.). — Wird von wäßr. Alkalien leicht gelöst und allmählich zersetzt (A., v. E.). Geht durch Kochen mit Alkoholen in seine Alkoholäther, durch längeres Kochen mit wäßr. Aceton in 3.5.6-Tribrom-4.1¹.2¹-trioxy-1.2-dimethyl-benzol über (A., v. E.).

3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5.6-tribrom-4-oxy-2-brommethyl-benzyl]-äther $C_9H_8O_2Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol mit Methylalkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3020). Durch kurzes Kochen des 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit Methylalkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3018; vgl. A., *B.* **32**, 2996). — Nädelchen (aus Eisessig oder Methylalkohol). F: 132—133° (A., v. E.). Leicht löslich in verd. Natronlauge, schwer in Ligroin (A., v. E.).

3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-äthoxy-1.2-dimethyl-benzol, Äthyl-[3.5.6-tribrom-4-oxy-2-brommethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (A., v. E., *B.* **32**, 3019). — Schiefwinklige Prismen (aus Eisessig). F: 124—125°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, heißem Alkohol, schwer in Eisessig. — Durch Einleiten von HBr in die heiße eisessigsaure Lösung wird 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol zurückgebildet.

3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, [3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-brommethyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 10—15 Minuten andauerndes Kochen des 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit Natriumacetat in konz. essigsaurer Lösung (A., v. E., *B.* **32**, 3023). Aus dem 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzol durch 4—5-stdg. Kochen mit Eisessig oder durch Einleiten von HCl in seine 50—60° warme Eisessiglösung (A., v. E.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 154—155°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Eisessig und Ligroin. — Wird von siedendem Alkohol nicht verändert.

3.5.6.2¹-Tetrabrom-1¹-methoxy-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-

1[1]-methoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3018). — Nadeln, die zwischen 80° und 90° schmelzen.

3.5.6.2[1]-Tetrabrom-4.1[1]-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol $C_{12}H_{10}O_4Br_4$ = $CH_2Br \cdot C_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6.2[1]-Tetrabrom-4.1[1]-dioxy-1.2-dimethyl-benzols oder seines Monoacetats (S. 909) mit Essigsäureanhydrid (A., v. E., *B.* **32**, 3024). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 116°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Alkohol und Ligroin.

3.5.6-Tribrom-2[1]-jod-4.1[1]-dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-jodmethyl-benzylalkohol $C_8H_6O_2Br_3I$ = $CH_2I \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. wäßr. Acetons auf 3.5.6-Tribrom-1[1].2[1]-dijod-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., v. E., *B.* **32**, 3030). — Krystallinisches Pulver aus Aceton. F: 193°. Leicht löslich in heißem Aceton, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Leicht löslich in Alkalien.

3.5.6-Tribrom-2[1]-jod-4-oxy-1[1]-äthoxy-1.2-dimethyl-benzol; Äthyl-[3.5.6-tribrom-4-oxy-2-jodmethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{10}O_2Br_3I$ = $CH_2I \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6-Tribrom-1[1].2[1]-dijod-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit absol. Alkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3030). — Bräunliche Drusen (aus Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich außer in Ligroin.

3.5.6-Tribrom-2[1]-jod-4-oxy-1[1]-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, [3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-jodmethyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_8O_3Br_3I$ = $CH_2I \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6-Tribrom-1[1].2[1]-dijod-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit Natriumacetat in Eisessig (A., v. E., *B.* **32**, 3030). — Kryställchen (aus Eisessig). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 185—190°. Wird in der alkal. Lösung leicht verändert.

15. ***4.2[1]-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 5-Oxy-2-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3.5.6-Tribrom-4.2[1]-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol $C_{12}H_{11}O_4Br_3$ = $CH_3 \cdot C_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-1.2-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4) (Syst. No. 741) durch 10-stdg. Kochen mit 10 Tln. Acetanhydrid und 2 Tln. geschmolzenem Natriumacetat (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3477). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 101—102°. — Wird in heißer essigsaurer Lösung durch HBr in 3.5.6.2[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol übergeführt.

16. ***1[1].2[1]-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, o-Xylylenglykol, Phthalalkohol*** $C_8H_{10}O_2$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1[1].2[1]-Dibrom-1.2-dimethyl-benzol mit Sodalösung (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 123; PERKIN, *Soc.* **53**, 6). Beim Kochen von 1[1].2[1]-Dibrom-1.2-dimethyl-benzol mit der zur genauen Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs erforderlichen Menge Pottaschelösung (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 106). Beim Behandeln einer kochenden Lösung von Phthalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ in Eisessig mit Natriumamalgam (HESSERT, *B.* **12**, 646). — Tafeln (aus Äther). Schmilzt, sublimiert oder aus Wasser krystallisiert, bei 62,5°, aus Äther krystallisiert, bei 64,2—64,8° (C.). Löst sich bei 18° in 4 Gewichtsteilen absol. Äther; ist in Wasser und Alkohol leichter, in Benzin schwerer löslich als in Äther (C.). — Wird von Salpetersäure zu Phthalid, von übermangansaurem Kalium zu Phthalsäure oxydiert (HE.). Gibt beim Erhitzen mit HI und rotem Phosphor auf 180° o-Xylol (HE.). Gibt mit Chlorwasserstoff 1[1].2[1]-Dichlor-1.2-dimethyl-benzol (HE.). Wird von konz. Schwefelsäure unter vorübergehender Rotfärbung verharzt (HE.). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure verdünnt mit dem halben Gewicht Wasser) entsteht eine amorphe, unlösliche Verbindung $(C_8H_8O)_x$ (HJELT, *B.* **19**, 1539).

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 1[1].2[1]-Dibrom-1.2-dimethyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (LESER, *B.* **17**, 1825). — Flüssig. Kp_{720}: 247—249°.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1[1].2[1]-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol und Acetylchlorid (HESSERT, *B.* **12**, 647). — F: 37°. Destillierbar.

1[1].2[1]-Disulfhydryl-1.2-dimethyl-benzol, o-Xylylendimercaptan, Dithio-o-xylylenglykol $C_8H_{10}S_2$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot SH)_2$. *B.* Aus o-Xylylendibromid und alkoh. Kaliumhydrosulfid (KÖTZ, *B.* **33**, 729). — *Darst.* Man sättigt eine titrierte alkoh. Kalilauge, welche in 100 ccm 12—15 g Ätzkali enthält, unter Kühlung mit H_2S, fügt portionenweise o-Xylylendibromid im Verhältnis von 1 Mol.-Gew. Bromid zu 2 Mol.-Gew. KSH hinzu, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, gießt in das 3—4-fache Quantum Wasser und schüttelt wiederholt mit Äther aus; die äther. Lösung wird durch Destillation von Äther und Alkohol möglichst befreit, der Rückstand trennt sich dann in zwei Schichten, von denen die untere beim Abkühlen zu farblosen Prismen erstarrt (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **34**, 1774). — Prismen, die aromatisch riechen (A., H.). F: 44—46° (A., H.), 45—46° (K.). Kp_{20}: 160° (K.). Leich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (K.). — Kondensiert sich mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von HCl zu ringförmigen Mercaptalen bezw.

Mercaptolen (A., H.). Das Dinatriumsalz gibt in absol. Alkohol mit o-Xylylendibromid neben anderen Produkten die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot S\cdot CH_2}{CH_2\cdot S\cdot CH_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 2676) (A., Brüning, *B.* **36**, 186). — $PhC_8H_8S_2$. Citronengelbes amorphes Pulver (A., H.).

o-Xylylen-bis-benzylsulfid $C_{22}H_{22}S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus o-Xylylendimercaptan in Natriumäthylatlösung durch Benzylchlorid (Autenrieth, Hennings, *B.* **35**, 1396). — Gelbliches Öl.

o-Xylylen-bis-benzylsulfon $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von o-Xylylen-bis-benzylsulfid mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (A., H., *B.* **35**, 1396). — Nadeln. F: 195°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther.

1¹.2¹-Dirhodan-1.2-dimethyl-benzol, o-Xylylendirhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus o-Xylylendibromid und Rhodankalium in siedendem verd. Alkohol (Strzelecka, *C.* **1909 II**, 1551). — Prismen (aus Chloroform). F: 79°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform.

17. ***2.4-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1.3-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Kaliumhydroxyd (Wischin, *B.* **23**, 3114; Pfannenstill, *J. pr.* [2] **46**, 153). — Nadeln (durch Sublimation) (W.). F: 146—148° (W.), 149—150° (Pf.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (W.), löslich in Wasser (W.; Pf.). — Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt.

6-Chlor-2.4-dioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_9O_2Cl = (CH_3)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 6-Chlor-1.3-dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit KOH (Wischin, *B.* **23**, 3117). — Sublimiert in Nadeln. F: 106°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Wasser und Alkohol.

6-Brom-2.4-dioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6HBr(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 6-Brom-1.3-dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit KOH (Wischin, *B.* **23**, 3116). — Sublimiert in Nadeln. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol. — Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

18. ***2.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.6-Dimethyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (Noelting, Baumann, *B.* **16**, 1151). Beim Kochen von 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit überschüssiger verd. Schwefelsäure (Bamberger, Rising, *A.* **316**, 302). — Nadeln (aus Xylol). F: 150° (Bam., R.), 149—151° (N., Bau.). — Die alkal. Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft zunächst grünbraun, dann schmutzig dunkelbraun; unter vorübergehender geringer Aufhellung schlägt die Farbe nach einigen Minuten in intensives Violettrot um (Bam., R.).

2-Oxy-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der aus 2-Amino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol hergestellten Diazoniumsalzlösung (Bamberger, *B.* **36**, 2040). Durch Ätherifizieren von 2.6-Dimethyl-hydrochinon mit Methylalkohol und Schwefelsäure (B.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77—77,5°. Flüchtig mit Dampf. Schwer löslich in kaltem Petroläther.

4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.6-dimethyl-benzochinon (1.4) durch Reduktion mit Zinnchlorür (Claus, Runschke, *J. pr.* [2] **42**, 124). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 224° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-[4-methoxy-2.6-dimethyl-phenyl]-sulfoxyd $C_{18}H_{22}O_3S = [(CH_3)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)]_2SO$. *B.* Beim Einleiten von schwefliger Säure in ein eisgekühltes Gemisch von 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol und $AlCl_3$ (Smiles, le Rossignol, *Soc.* **93**, 761). — Prismen. F: 154—155°. Löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Tris-[4-methoxy-2.6-dimethyl-phenyl]-sulfoniumchlorid $C_{27}H_{33}O_3ClS = [(CH_3)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)]_3SCl$. *B.* Bei der Einw. von schwefliger Säure oder von Thionylchlorid auf ein eisgekühltes Gemisch von 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol und $AlCl_3$ (Smiles, le Rossignol, *Soc.* **93**, 761, 762). — Nadeln mit 7 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 103—105°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe. — $2C_{27}H_{33}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 160°.

19. ***4.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (S. 912) mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160° (Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **63**, 108). — Prismen

(aus Wasser). F: 73—74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

5-Oxy-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 5-Amino-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol in schwefelsaurer Lösung und destilliert die Diazoniumsalzlösung mit Wasserdampf (H., L., *Soc.* **63**, 107). — Flüssig. F: 227—228°.

2.6-Dichlor-4.5-dioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Aus dem (bei der Chlorierung des 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-benzols oder des 4-Oxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzols entstehenden) Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexendion-(4.5) (Syst. No. 668) durch $SnCl_2$ in Eisessig (FRANCKE, *A.* **296**, 204). — Krystallisiert nicht, sondern scheidet sich in schleimigen Klumpen aus. F: 149° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr wenig in kaltem Benzin, Wasser und Salzsäure.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kryställchen (aus Eisessig). F: 161° (F., *A.* **296**, 206).

20. ***4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Dimethyl-resorcin, m-Xylorcin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2323. — *B.* Durch Diazotieren des 4-Oxy-6-amino-1.3-dimethyl-benzols in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der mit wäßr. Schwefelsäure verdünnten Diazoniumsalzlösung (PFAFF, *B.* **16**, 1138). Der Diäthyläther (S. 913) entsteht neben 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther $OC<\begin{matrix}CH=\!=CH\\C(CH_3):CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ und anderen Produkten beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAMBERGER, *B.* **40**, 1910, 1913); man verseift den Diäthyläther durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (B., FREI, *B.* **40**, 1941). Bei der Spaltung des Methylen-dikresorcins (Syst. No. 597) mit Natronlauge und Zinkstaub, neben Kresorcin (LUTHER, *Ar.* **244**, 562). — Krystallisiert aus wäßr. Lösungen je nach deren Konzentration wasserfrei in derben polygonalen Platten oder mit 1 H_2O in großen langen Prismen (L.). Wird wasserfrei erhalten durch Krystallisieren aus Chloroform in Blättchen (v. KOSTANECKI, *B.* **16**, 2324) oder aus Benzol in Nadeln und Blättchen (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1942) oder durch Sublimation z. T. in mikroskopisch kleinen Krystallen, z. T. in achteckigen gestreiften Tafeln (PFAFF). Die wasserfreien Krystalle sind monoklin (FOCK, *B.* **19**, 2324; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 668) und schmelzen bei 124,5—125° (PFAFF). Kp: 276—279° (v. K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (PFAFF). — Gibt beim Erhitzen mit einer wäßr. Natriumdicarbonatlösung auf 130° 2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (v. K.). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend blau (L.), blaugrün und scheidet dann hellgrünlichgraue Flocken ab (B., F.).

Eine mit 4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol vielleicht identische Verbindung $C_8H_{10}O_2$ entsteht beim Erhitzen von 6-Chlor-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit KOH auf 230° bis 250° (GUNDELACH, *Bl.* [2] **26**, 345). — Krystalle. F: 120°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Gibt mit Eisenchlorid eine rötliche und mit Calciumhypochlorit eine rote Färbung.

4-Oxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 4.6-Dimethoxy-1.3-dimethyl-benzol (s. u.) aus 1,6 g m-Xylorcin und 1,6 g Methyljodid in 5 ccm wasserfreiem Methylalkohol durch eine Lösung von 0,26 g Natrium in 8 ccm absol. Methylalkohol auf dem Wasserbade (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1948). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, siedendem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin, siedendem Petroläther und Wasser. Verändert sich mit methylalkoholischer Schwefelsäure nicht.

4.6-Dimethoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 g m-Xylorcin und 2,06 g CH_3I in Methylalkohol durch eine Lösung von 0,33 g Natrium in Methylalkohol auf dem Wasserbade (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1943). Aus 2.4-Dimethyl-chinol $OC<\begin{matrix}CH=\!=CH\\C(CH_3):CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ durch wasserfreien Methylalkohol und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, neben 2-Oxy-5-methoxy-1.4-dimethyl-benzol (B., F., *B.* **40**, 1943). Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin mit absol. Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., *B.* **40**, 1916). — Nadeln, Blättchen oder Tafeln (aus Methylalkohol). F: 76°; ist mit Wasserdampf flüchtig; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Methylalkohol und Alkohol, sehr leicht in Ligroin, Petroläther, Äther, Aceton und Chloroform (B., F., *B.* **40**, 1943). — Verharzt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160°; wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) zu m-Xylorcin verseift (B., F., *B.* **40**, 1943).

4-Oxy-6-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Xylorcin, 1 Mol.-Gew. C_2H_5I und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol

(BAMBERGER, *B.* **40**, 1915). Neben 4.6-Diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.5-Diäthoxy-1.4-dimethyl-benzol und Spuren 2-Oxy-5-äthoxy-1.4-dimethyl-benzol (?) aus 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther beim Kochen mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (B., *B.* **40**, 1956). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenyl-hydroxylamin mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., *B.* **40**, 1910, 1915). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 86°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B., *B.* **40**, 1915).

4.6-Diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 0,5 g m-Xylorcin, 1,1 g C_2H_5I und der absol.-alkoh. Lösung von 0,17 g Natrium auf dem Wasserbade (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1942). Neben 2-Oxy-5-äthoxy-1.4-dimethyl-benzol beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., F., *B.* **40**, 1941). Neben 4-Oxy-6-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol (s. o.), 2.5-Diäthoxy-1.4-dimethyl-benzol und Spuren von 2-Oxy-5-äthoxy-1.4-dimethyl-benzol (?) durch Kochen von 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (B., F., *B.* **40**, 1956). Neben dem 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther und anderen Produkten beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., *B.* **40**, 1910, 1913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°; Kp_{15}: 132°; ist mit Wasserdampf flüchtig; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in kaltem Ligroin, Petroläther, Benzol, Chloroform, Aceton, ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol (B., F., *B.* **40**, 1941). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) zu m-Xylorcin verseift (B., F., *B.* **40**, 1941).

4.6-Dipropyloxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Oxy-5-propyloxy-1.4-dimethyl-benzol aus dem 2.4-Dimethyl-chinol durch ein Gemisch von absol. Propylalkohol und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1945). — Nadeln (aus Alkohol). F: 33,5°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol, Petroläther, ziemlich schwer in siedendem Wasser.

4.6-Dibutyloxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{16}H_{26}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 12-tägigem Stehen von 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von n-Butylalkohol und konz. Schwefelsäure (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1947). — Blättchen (aus Alkohol). F: 42°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin, schwer in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und siedendem Wasser.

4.6-Diacetoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von m-Xylorcin mit Essigsäureanhydrid (PFAFF, *B.* **16**, 1138). — Prismen (aus Alkohol). F: 45°. Kp: 285—287°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

x-Brom-4.6-dioxy-1.3-dimethyl-benzol, Brom-m-xylorcin $C_8H_9O_2Br$. *B.* Aus m-Xylorcin und Brom in Chloroformlösung (LÜTHER, *Ar.* **244**, 568). — Nadeln (aus Petroläther). F: 119—120°.

21. ***4.1¹-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-3-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresol und Formaldehyd in verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). — Krystalle (aus Chloroform). F: 87°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

2.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methyl-benzylalkohol $C_8H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man tröpfelt langsam 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 2 g 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol in 12 ccm Aceton und kocht kurze Zeit (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2350). — Nadeln (aus Benzol). F: 174—176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem Benzol. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Tribromtoluchinon. Mit Methylalkohol bei 100° entsteht 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.3-dimethyl-benzol.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-äther $C_9H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Tl. 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit 5 Tln. Methylalkohol (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1131). Aus 2.5.6-Tribrom-4.1¹-dioxy-1.3-dimethyl-benzol und Methylalkohol bei 100° (A., Z., *B.* **29**, 2351). Beim Kochen des 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.3-dimethyl-benzols mit Methylalkohol (A., *A.* **344**, 181). — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 100°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (A., v. C.). — Gibt in Methylalkohol mit HBr unter Eiskühlung 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A., Z.).

2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol, Äthyl-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen

von 2.5.6.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Alkohol (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1131). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110—112°.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-1[1]-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, [2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Tl. 2.5.6.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol in Eisessig, mit $^1/_2$ Tl. geschmolzenem Natriumacetat (A., Z., *B.* **29**, 2351). Beim Kochen des Methyl-bis-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-amins mit Eisessig (A., *A.* **344**, 178). — Nadeln (aus Ligroin). F: 153—154°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (A., Z.). — Gibt in Eisessig mit HI 2.5.6-Tribrom-1[1]-jod-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A., Z.). Liefert beim Kochen mit Methylalkohol 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1[1]-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (A., *A.* **344**, 181).

2.5.6-Tribrom-4.1[1]-diacetoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Methyl-bis-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-amins mit Essigsäureanhydrid (A., *A.* **344**, 178). — Nadeln (aus Eisessig). F: 136° bis 136,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin.

2.5.6.3[1]-Tetrabrom-4-oxy-1[1]-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, [2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-brommethyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_2Br\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5.6.1[1].3[1]-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol in Eisessig mit der berechneten Menge Silberacetat oder Kaliumacetat (ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 226). — Nadeln (aus Aceton + Benzin). F: 148—152°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, sehr wenig in Benzin.

22. ***4.3[1]-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Oxy-3-methyl-benzylalkohol, p-Homosaligenin*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Kresol in 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in 40%iger wäßr. Lösung (MANASSE, *B.* **27**, 2411; vgl. LEDERER, *J. pr.* [2] **50**, 224, 226; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96), neben 2.1[1].3[1]-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol (AUWERS, *B.* **40**, 2531). Beim Behandeln von p-Homosalicylaldehyd in Wasser mit Natriumamalgam; die Lösung wird mit verd. Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert und der entstandene Alkohol durch Äther ausgeschüttelt (SCHOTTEN, *B.* **11**, 784). — Blättchen (aus Wasser). F: 105° (SCH.). Löst sich bei Zimmertemperatur in 15 Tln. Wasser; in heißem Wasser fast in jedem Verhältnis löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgt teilweise Sublimation, teilweise Abspaltung von Wasser (SCH.). Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 100° entsteht ein hartes durchsichtiges Harz (Fabr. de Prod. de Chimie organ. DE LAIRE, D. R. P. 189262; *C.* **1907** II, 2002). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (SCH.).

23. ***1[1].3[1]-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, m-Xylylenglykol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1[1].3[1]-Dibrom-1.3-dimethyl-benzol mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. K_2CO_3 in Wasser (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 112). Bei der elektrolytischen Reduktion der Isophthalsäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2940). — Krystalle (aus Benzol). F: 57° (M.), 46—47° (C.). D^{18} (in unterkühltem Zustande): 1,161; D^{63}: 1,135 (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther (C.).

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1[1].3[1]-Dibrom-1.3-dimethyl-benzol und alkoh. Kalilauge (KIPPING, *Soc.* **53**, 46). — Bleibt bei 0° flüssig. Kp_{712}: 246° bis 247°. — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure Isophthalsäure.

1[1].3[1]-Disulfhydryl-1.3-dimethyl-benzol, m-Xylylendimercaptan, Dithio-m-xylylenglykol $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot SH)_2$. *B.* Aus 1[1].3[1]-Dibrom-1.3-dimethyl-benzol und alkoh. Kaliumhydrosulfid (KÖTZ, *B.* **33**, 729; AUTENRIETH, BEUTTEL, *B.* **42**, 4358). — Schwach mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 168—170°; Kp_{15}: 157—158° (A., B.), 157° (K.). — Gibt mit Aceton in Gegenwart von HCl die Verbindung

$$C_6H_4{<}^{CH_2\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot CH_2}_{CH_2\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot CH_2}{>}C_6H_4$$ (Syst. No. 3008).

Verbindung $(C_8H_8S_2)_x$. *B.* Aus m-Xylylendimercaptan durch äther. Bromlösung (KÖTZ, SEVIN, *J. pr.* [2] **64**, 526). — Weiß. Amorph. F: 115—116°.

Verbindung $(C_9H_{10}S_2)_x$. *B.* Aus m-Xylylendimercaptan in alkoh. Natriumäthylatlösung durch Methylenjodid (KÖTZ, *B.* **33**, 730; K., SEVIN, *J. pr.* [2] **64**, 527). — Weißes, amorphes Pulver (aus Benzol durch Alkohol + Äther). F: 73° (K., S.), 74—75° (K.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform (K.).

m-Xylylen-bis-benzylsulfid $C_{22}H_{22}S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylylendimercaptan in alkoh. Natriumäthylat durch Benzylchlorid (AUTENRIETH, BEUTTEL, *B.* **42**, 4359). — Schuppen (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

m-Xylylen-bis-benzylsulfon $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylylen-bis-benzylsulfid in Benzol mit einem Überschuß von $KMnO_4$ in Gegenwart von

verd. Schwefelsäure (AUTENRIETH, BEUTTEL, *B.* **42**, 4359). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 225°. Leicht löslich in heißem Aceton und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

$1^1.3^1$-Dirhodan-1.3-dimethyl-benzol, m-Xylylendirhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot CN)_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf $1^1.3^1$-Dibrom-1.3-dimethyl-benzol (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 447). Aus Kaliumrhodanid und $1^1.3^1$-Dibrom-1.3-dimethyl-benzol in siedendem Alkohol (HALFPAAP, *B.* **36**, 1681; STRZELECKA, *C.* **1909 II**, 1551). — Prismen (aus Alkohol). F: 60° (ST.), 62° (H.), 62—63° (WHEELER, Privatmitteilung). Löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser (H.). — Wird von konz. Salpetersäure zu Isophthalsäure oxydiert (H.). — Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (H.).

24. ***2.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-hydrochinon, p-Xylohydrochinon, Hydrophloron*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) in Wasser durch schweflige Säure (v. RAD, *A.* **151**, 164; NIETZKI, *A.* **215**, 169). Bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) in Wasser mit Zinkstaub und Essigsäure in mäßiger Wärme (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **20**, 2396). Bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**, 88). Durch Erwärmen von 2.4-Dimethyl-chinol mit Natronlauge auf dem Wasserbade (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3652). Durch Reduktion von trimolekularem Diacetyl (Bd. I, S. 771) in Wasser mit Natriumamalgam, neben anderen Produkten (DIELS, JOST, *B.* **35**, 3298). — Blättchen (aus Wasser). F: 208° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 430), 212° (N.), 213° (S., M.). Sublimiert in Blättchen (v. R.). Fast unlöslich in Benzol (C.), schwer löslich in kaltem Wasser (N.), Chloroform, CS_2 und Essigsäure (C.), ziemlich löslich in heißem Wasser (N.), sehr leicht in Alkohol und Äther (N.). — Oxydiert sich beim Stehen an der Luft zu 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (N.). Wird beim Kochen mit Eisenchloridlösung oder mit verd. Salpetersäure zu 2.5-Dimethylbenzochinon-(1.4) oxydiert; ebenso wirkt Silbernitrat unter gleichzeitiger Abscheidung von Silber (v. R.). Führt man 2.5-Dimethyl-hydrochinon durch Erhitzen mit $POCl_3$ und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser und K_2CO_3 in das Tetrakaliumsalz seines Diphosphorsäureesters über, oxydiert das Salz in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ in der Wärme und verseift das Oxydationsprodukt durch Kochen mit verd. Schwefelsäure, so erhält man 2.5-Dioxy-terephthalsäure (H., K.). 2.5-Dimethyl-hydrochinon gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure nur wenig seines Monoäthyläthers und keinen Diäthyläther (BA., BRUN, *B.* **40**, 1955).

Monomethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Oxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol aus 2.4-Dimethyl-chinol durch ein Gemisch von absol. Methylalkohol und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1944). Aus dem 5-Amino-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (B., F.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, ziemlich schwer in kaltem, leicht in siedendem Ligroin, schwer in siedendem Wasser. — Wird beim Kochen mit HI zu 2.5-Dimethyl-hydrochinon verseift.

Dimethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dimethyl-hydrochinon mit Natriummethylatlösung und CH_3I (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3251). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108°. Löslich in Alkohol und Äther. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-hydrochinon durch ein Gemisch von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 30 Vol. absol. Alkohol auf dem Wasserbade (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1936, 1940). Neben 4.6-Diäthoxy-1.3-dimethylbenzol durch Erwärmen von 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von 30 Vol. absol. Alkohol und 1 Vol. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BA., F., *B.* **40**, 1937). Entsteht auch neben 2.5-Dimethyl-hydrochinon-diäthyläther und anderen Produkten bei der Einw. eines Gemisches von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. absol. Alkohol auf 2.4-Dimethyl-chinol unter Kühlung (BA., BRUN, *B.* **40**, 1951). Aus 5-Amino-2-äthoxy-1.4-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (BA., F.). — Nadeln. F: 80,5—81,5°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Äther, Alkohol und heißem Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Ligroin (BA., F.). — Entwickelt beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung den Geruch nach Dimethylchinon (BA., F.). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu 2.5-Dimethyl-hydrochinon verseift (BA., F.).

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, KOH und C_2H_5I im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**, 2923). Beim Kochen von 2.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol mit Natriumäthylatlösung und C_2H_5I (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3251). Durch Behandeln von 2.4-Dimethyl-chinol mit C_2H_5I

und Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade, neben 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther (BAMBERGER, *B.* **40**, 1917). Entsteht in sehr geringer Menge neben 2.5-Dimethyl-hydrochinon-monoäthyläther und anderen Produkten bei der Einw. eines Gemisches von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. absol. Alkohol auf 2.4-Dimethyl-chinol unter Kühlung (BA., BRUN, *B.* **40**, 1951). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106° (S., H.), 111—112° (N., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (N., W.). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unter Bildung von 2.5-Dimethyl-hydrochinon verseift (BA.).

Monopropyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol durch ein Gemisch von wasserfreiem Propylalkohol und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1946). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, siedendem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Monobutyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 4.6-Dibutyloxy-1.3-dimethyl-benzol aus 2.4-Dimethyl-chinol durch ein Gemisch von n-Butylalkohol und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, FREI, *B.* **40**, 1947). — Krystalle. F: 40—45°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_9O_2Cl = (CH_3)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Neben 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 430) beim Auflösen von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) in konz. Salzsäure (v. RAD, *A.* **151**, 166). Beim Behandeln von 3-Chlor-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) in Wasser mit SO_2 (v. R., *A.* **151**, 169). — Nadeln. F: 147° (C.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (v. R.). — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$, CrO_3 oder rauchender Salpetersäure 3-Chlor-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) (C.).

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Neben 3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 430). Beim Behandeln von 3.6-Dichlor-2.5-dimethylchinon-(1.4) in Wasser mit schwefliger Säure (v. RAD, *A.* **151**, 171). — Krystalle. F: 173—175° (C.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung in Nadeln (v. R.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem (v. R.). — Reduziert Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung (v. R.). Rauchende Salpetersäure oxydiert zu 3.6-Dichlor-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4).

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_8O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 437). — Weiße oder lichtrosa Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Benzol. — Wird in alkal. Lösung an der Luft zum 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) oxydiert.

3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (C_3H)_2C_6Br_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch vorsichtige Verseifung des [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthers (s. u.) in Methylalkohol mit 50%iger Natronlauge unter Kühlung (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 438). Beim Kochen des Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthers (S. 917) mit Wasser und Aceton (A., S.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol-Eisessig, schwerer in Ligroin und Petroläther. — Wird durch wäßr. Alkalien bei Zimmertemperatur zu 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol verseift.

Formaldehyd-bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{21}H_{20}O_6Br_4 = [(CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O]_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (s. o.) in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und Methylenjodid unter Druck auf dem Wasserbade (AUWERS, SIGEL, *A.* **35**, 442). Beim Erwärmen von 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol mit Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (S. 917) und Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (A., S., *B.* **35**, 441). — Nadeln (aus absol. Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 202°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin. — Unlöslich in Alkalien. Ist gegen Alkalien in der Kälte recht beständig; wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Formaldehyd, 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) zersetzt.

3.6-Dibrom-2-acetoxymethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{13}H_{14}O_5Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\ CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 429. — *B.* Beim Kochen des Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthers mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumacetat und Eisessig (A., EBNER, *B.* **32**, 3458; A., S., *B.* **35**,

435). Neben Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther beim Einleiten von möglichst trocknem Bromwasserstoff in die Lösung der Verbindung
$OC\langle {CBr:C(CH_3) \atop C(CH_3):CBr} \rangle C \langle {CH_2 \atop O}$ (Syst. No. 2462) in Essigsäureanhydrid in der Kälte (A., S.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 95°; leicht löslich in organischen Mitteln (A., E.). — Wird in Eisessig oder Alkohol von konz. Schwefelsäure unter Bildung von 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) zersetzt (A., S.). Gibt bei vorsichtiger Verseifung mit kalter 10%iger Natronlauge in Methylalkohol 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (A., S.).

3.6-Dibrom-2-chlormethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, Chlormethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{11}O_3ClBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_2Cl)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 429. — *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $OC\langle {CBr:C(CH_3) \atop C(CH_3):CBr} \rangle C \langle {CH_2 \atop O}$ mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (A., EBNER, *B.* **32**, 3458). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96—98°; schwer löslich in Petroläther (A., E.).

3.6-Dibrom-2-brommethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 429. — *B.* Aus der Verbindung $OC\langle {CBr:C(CH_3) \atop C(CH_3):CBr} \rangle C \langle {CH_2 \atop O}$ durch Acetylbromid (A., EBNER, *B.* **32**, 3457; A., S., *B.* **35**, 435). — Blättchen (aus Methylalkohol oder Ligroin). F: 103°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, Ligroin, schwer in Methylalkohol (A., E.). — Wird in Eisessig oder Alkohol durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) zersetzt (A., S.). Auch beim Einleiten von HBr in die heiße Eisessiglösung entsteht 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) (A., S.). Beim Kochen mit Wasser und Aceton entsteht 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (A., S.). Beim Kochen der absol.-alkoh. Lösung mit 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (S. 916) und Natriumäthylat bildet sich Methylenglykol-bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (S. 916) (A., S.). Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumacetat und Eisessig entsteht [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (S. 916) (A., E.; A., S.).

3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 438). — Prismen (aus Eisessig). F: 212—213°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol.

3.6-Dibrom-2-oxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (s. u.) in Methylalkohol durch 15%ige Natronlauge unter Kühlung (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 440). In geringer Menge beim Kochen des Brommethyl-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthers mit Wasser und Aceton (A., S.). — Prismen (aus Ligroin). F: 119°. Leicht löslich in Eisessig, Toluol und Äther.

3.6-Dibrom-2-acetoxymethoxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol, [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{15}H_{18}O_5Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Brommethyl-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther mit Natriumacetat und Eisessig (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 440). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Liefert in methylalkoholischer Lösung mit Natronlauge 3.6-Dibrom-2-oxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol.

3.6-Dibrom-2-brommethoxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol, Brommethyl-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{13}H_{15}O_3Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $OC\langle {CBr:C(CH_3) \atop C(CH_3):CBr} \rangle C \langle {CH_2 \atop O}$ mit Isobutyrylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 439). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 88°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther.

3.6-Dibrom-2-acetoxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol mit Isobutyrylchlorid in Pyridin (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 430, 441). Aus 3.6-Dibrom-2-oxy-5-isobutyryloxy-1.4-dimethyl-benzol mit Acetylchlorid in Pyridin (A., S., *B.* **35**, 430, 441). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 119°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig. — Ist gegen kalte verd. Alkalien beständig. Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol verseift.

25. ***2.6-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-resorcin, β-Orcin, Betorcinol, p-Xylorcin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2318. — *B.* Man reduziert 6-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol mit Zinn und Salzsäure, diazotiert die erhaltene Base und verkocht die Diazoniumsalzlösung (v. K., *B.* **19**, 2321). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Orcincarbonsäure mit CH_3I und methylalkoholischem Natriummethylat (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 789; vgl. H., W., *M.* **24**, 910). Beim Kochen des β-Pikroerythrins (Syst. No. 1107) mit Barytwasser (MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 428; LAMPARTER, *A.* **134**, 247). Beim Kochen von Rhizonsäure (Barbatinsäure, Syst. No. 1107) mit Barytwasser, neben Rhizoninsäure (Syst. No. 1107) und CO_2 (HESSE, *B.* **31**, 664; *J. pr.* [2] **66**, 14, 15; vgl. STENHOUSE, *A.* **66**, 104; ST., GROVES, *A.* **203**, 287, 302). — Krystalle (aus verd. Alkohol) (ST.); Säulen (aus Wasser) (v. K.); Nadeln (aus Benzol) (H., W.). Ditetragonal bipyramidal (MILLER, *A.* **68**, 105; FOCK, *Z. Kr.* **14**, 60; vgl. *Groth. Ch. Kr.* **4**, 668). F: 163° (ST., G.). Kp: 277—280° (v. K.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther; in Wasser weniger löslich als Orcin (ST.). — Gibt mit Chlor in wäßr. Lösung 2.4.6.6-Tetrachlor-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (ST., G.; vgl. ZINCKE, *B.* **26**, 312). Analog entsteht mit Bromwasser 2.4.6.6-Tetrabrom-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (ST., G.). Mit Brom in CS_2 entsteht 3.5-Dibrom-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (ST., G.). β-Orcin liefert mit Nitrosylsulfat in wäßr. Lösung eine Isonitrosoverbindung $HO \cdot N:C_6H(CH_3)_2(OH)(:O)$ (Syst. No. 775) (ST., G.). Gibt mit Phthalsäureanhydrid keinen dem Fluorescein analogen Körper (KNECHT, *B.* **15**, 1070). — Gibt mit Hypochloriten eine charakteristische, hellkarmoisinrote Färbung. Färbt sich in Gegenwart von NH_3 an der Luft äußerst rasch hellrot (ST., G.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge und etwas $CHCl_3$ eine tiefrote Färbung (ST., G.) mit grüner Fluorescenz (v. K.).

Monomethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Orcin mit CH_3I und äthylalkoholischem Natriumäthylat (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 799). — Krystalle (aus Benzol). F: 118—121°. Unlöslich in Alkalien. — Läßt sich durch Entmethylierung in β-Orcin überführen.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Orcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 793). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69°.

3.5-Dichlor-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol, eso-Dichlor-β-orcin $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.6-Tetrachlor-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (STENHOUSE, GROVES, *A.* **203**, 292). — Nadeln (aus Ligroin). F: 142°. Löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther.

3.5-Dibrom-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol, eso-Dibrom-β-orcin $C_8H_8O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Man erwärmt 3 Tle. β-Orcin mit einer Lösung von 8 Tln. Brom im 100fachen Volum CS_2 (ST., G., *A.* **203**, 296). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155°.

3-Jod-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol, eso-Jod-β-orcin $C_8H_9O_2I = (CH_3)_2C_6HI(OH)_2$. *B.* Man löst in 50 Tln. trocknem Äther 1 Tl. β-Orcin und 2 Tle. Jod und setzt allmählich Bleioxyd hinzu (ST., G., *A.* **203**, 298). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°. Sehr löslich in CS_2, Äther und Benzol.

Nitroso-β-orcin $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H(NO)(OH)_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) $(CH_3)_2C_6H(OH)(:O)(:N \cdot OH)$, Syst. No. 775.

26. ***2.1¹-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2-Oxy-4-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3.5.6-Tribrom-2-oxy-1¹-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5.6-tribrom-2-oxy-4-methyl-benzyl]-äther $C_9H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion des 3.5.6.4¹-Tetrabrom-2-oxy-1¹-methoxy-1.4-dimethyl-benzols mit Zink und Eisessig (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **35**, 143). — Nadeln (aus Methylalkohol und Wasser). F: 62—63°. — Durch Einleiten von HBr in die essigsaure Lösung entsteht 3.5.6.1¹-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol.

3.5.6.4¹-Tetrabrom-2.1¹-dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-2-oxy-4-brommethyl-benzylalkohol $C_8H_6O_2Br_4 = CH_2Br \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.6.1¹.4¹-Pentabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol durch wäßr. Aceton (ANSELMINO, *B.* **35**, 148). — Nadeln (aus Ligroin-Chloroform). F: 142—143°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Eisessig.

3.5.6.4¹-Tetrabrom-2-oxy-1¹-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5.6-tribrom-2-oxy-4-brommethyl-benzyl]-äther $C_9H_8O_2Br_4 = CH_2Br \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$.

B. Beim Kochen des 3.5.6.1[1].4[1]-Pentabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzols mit Methylalkohol (Auwers, Anselmino, *B.* **35**, 143). — Krystallkrusten (aus Methylalkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Ligroin. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1[1]-methoxy-1.4-dimethyl-benzol.

27. ***2.4[1]-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 3-Oxy-4-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3.5.6-Tribrom-2-oxy-4[1]-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, [2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5.6.4[1]-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat (Auwers, *A.* **344**, 189). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 132—134°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther.

28. ***1[1].4[1]-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, p-Xylylenglykol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol mit 30 Tln. Wasser auf 170—180° (Grimaux, *A.* **155**, 342). Beim Behandeln von Terephthalaldehyd (Syst. No. 672) mit konz. Natronlauge (Löw, *A.* **231**, 374). — Nadeln. F: 112—113°; sehr löslich in Wasser, Alkohol, Äther (G.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Terephthalsäure oxydiert (G.). Gibt mit HCl 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol; analog verläuft die Reaktion mit HBr und HI (G.).

Monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol mit sehr konz. alkoh. Kalilauge auf 100° (Grimaux, *Bl.* [2] **16**, 193). — Flüssig. Kp: 250—252°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (G.). — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol (Colson, *Bl.* [2] **42**, 153). Erhitzt man 10 g des Äthyläthers mit 12—14 g PCl_5 bis zur beginnenden Destillation von $POCl_3$, so erhält man 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol (C.). Erhitzt man 1 Tl. des Äthers mit $2^1/_2$ Tln. PCl_5, so erhält man ein Produkt, das bei der Behandlung mit Wasser Terephthalaldehyd gibt (C.).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1[1].4[1]-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol, Kaliumacetat und Alkohol bei 150° (Grimaux, *A.* **155**, 342). — Blätter. F: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1[1].4[1]-Disulfhydryl-1.4-dimethyl-benzol, p-Xylylendimercaptan, Dithio-p-xylylenglykol $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot SH)_2$. *B.* Aus 1[1].4[1]-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol und alkoh. Kaliumhydrosulfid (Kötz, *B.* **33**, 730; Autenrieth, Beuttel, *B.* **42**, 4349). — Krystallinisch. F: 46—47°; Kp_{12}: 156° (K.). — Kondensiert sich unter dem Einfluß von HCl mit Benzaldehyd zu der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2\\CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 3008); analog reagieren andere aromatische Aldehyde (A., B.).

Verbindung $(C_8H_8S_2)_x$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan durch äther. Bromlösung (Kötz, Sevin, *J. pr.* [2] **64**, 526). — Weiß. Amorph. F: 168—169°.

Verbindung $(C_9H_{10}S_2)_x$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan in Natriumäthylatlösung durch Methylenjodid (Kötz, *B.* **33**, 730; K., Sevin, *J. pr.* [2] **64**, 528). — Weißes, amorphes Pulver. F: 152°; schwer löslich in Chloroform (K.).

Verbindung $(C_{10}H_{12}S_2)_x$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan in Natriumäthylatlösung durch Äthylendibromid (K., S., *J. pr.* [2] **64**, 528). — Weiß. Amorph. F: 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Benzol.

Verbindung $(C_{11}H_{14}S_2)_x$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan in Natriumäthylatlösung durch Trimethylenbromid (K., S., *J. pr.* [2] **64**, 529). — Weißes, amorphes Pulver (aus Chloroform durch Petroläther). F: 55—56°. Nur in Chloroform löslich.

Verbindung $(C_{16}H_{16}S_2)_x$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan in Natriumäthylatlösung durch p-Xylylendibromid (K., S., *J. pr.* [2] **64**, 529). — Gelb. Amorph. F: 192—193°. In Chloroform fast unlöslich, in Wasser und Alkohol unlöslich.

p-Xylylen-bis-benzylsulfid $C_{22}H_{22}S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Xylylendimercaptan und Benzylchlorid in alkoh. Natriumäthylat (Autenrieth, Beuttel, *B.* **42**, 4350). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

p-Xylylen-bis-benzylsulfoxyd $C_{22}H_{22}O_2S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Xylylen-bis-benzylsulfid durch Oxydation mittels 30%igem H_2O_2 in Eisessig oder durch gemäßigte Oxydation mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 in Benzol (A., B., *B.* **42**, 4351). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 232—233°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

p-Xylylen-bis-benzylsulfon $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Xylylen-bis-benzylsulfid in Benzol durch Schwefelsäure und einen Überschuß von $KMnO_4$

(AUTENRIETH, BEUTTEL, *B.* **42**, 4351). — Pulver. Schmilzt bei 292—294° unter Braunfärbung. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

1¹.4¹-Dirhodan-1.4-dimethyl-benzol, p-Xylylendirhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus 1¹.4¹-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol und Rhodankalium in siedendem Alkohol (STRZELECKA, *C.* **1909** II, 1551). — Nadeln (aus Chloroform). F: 134°. Unlöslich in Alkohol und Äther. Wird an der Luft gelb.

4. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-1-propyl-benzol, 2-Propyl-hydrochinon*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol durch Entamidierung (THOMS, *B.* **36**, 857). Aus 2.5-Dimethoxy-1-propenyl-benzol durch Reduktion in alkohol. Lösung mit Natrium (TH.). — Flüssig. Kp_{20}: 125°; Kp_{760}: 240°.

4-Nitro-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Dihydroasaron in Eisessig mit 45%iger Salpetersäure, auf 50°, neben geringen Mengen von 5-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) (THOMS, *B.* **36**, 856). Aus 2.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol in Eisessig mit 45%iger Salpetersäure bei 50° (TH.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64°.

2. ***3.4-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cörulignol (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 140° (PASTROVICH, *M.* **4**, 190). Man methyliert Eugenol, wandelt das erhaltene 3.4-Dimethoxy-1-allyl-benzol mittels alkoh. Kalilauge in 3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol um, reduziert dieses mit Natrium und Alkohol und spaltet dann mittels Jodwasserstoffsäure beide Methylgruppen ab (DELANGE, *C. r.* **130**, 659). Man hydriert Isosafrol (Syst. No. 2673) mit Natrium und Alkohol, behandelt das Dihydroderivat mit PCl_5 und kocht das entstehende Chlorprodukt mit Wasser (D., *C. r.* **130**, 660). Durch Einw. von siedendem Wasser oder Alkohol auf Dichlormethylendioxy-propyl-benzol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^O_O>CCl_2$ (Syst. No. 2672) (DELANGE, *C. r.* **138**, 424; *Bl.* [4] **3**, 508). — Prismen (aus Benzol). F: 56° (P.), 60° (D., *C. r.* **130**, 660). Kp_{30}: 175—180° (D.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (D.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte (D.). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün (P.), blaugrün (D.); die Färbung geht auf Zusatz von Soda in weinrot über (D.).

4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, Cörulignol, Blauöl $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei der Destillation von Buchenholz und findet sich daher im Buchenholzteeröl (PASTROVICH, *M.* **4**, 188; vgl. PARRAIN, *Bl.* [3] **35**, 1098). Entsteht bei der Destillation des Holzes von Nadelholzbäumen und findet sich daher im Fichtenholzteer (NENCKI, SIEBER, *A. Pth.* **33**, 15; *C.* **1894** I, 223; STRÖM, *Ar.* **237**, 539). — Öl. Kp: 240—241° (korr.) (PAST.), 240—242° (N., SI.), 246° (PAR.). D^0: 1,060; D^{15}: 1,049 (PAR.). 1,0564 (PAST.). Sehr wenig löslich in Wasser, fast in jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure (PAST.). — Gibt beim Schmelzen mit KOH Protocatechusäure (N., SI.). — Wird durch konz. Schwefelsäure rot, durch Chlorkalklösung blau gefärbt; die alkoh. Lösung wird von Barytwasser blau gefärbt; gibt in wäßr. Lösung mit wäßr. $FeCl_3$ eine carmoisinrote Färbung, in alkoh. Lösung mit alkoh. $FeCl_3$ eine grüne Färbung (PAST.). — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 59° (N., SI.), 61° (ST.).

3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol in absol. Alkohol mit Natrium (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1166; THOMS, *B.* **36**, 860). — Öl. Kp: gegen 246° (C., S.), 246—247° (TH.). — Liefert durch Behandlung mit 45%iger Salpetersäure in Eisessiglösung 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (TH.).

3-Methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2 Tage 1 Tl. Essigsäureanhydrid mit 3 Tln. Cörulignol (PASTROVICH, *M.* **4**, 190). — Dickflüssiges Öl. Wurde einmal in Krystallen erhalten. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 365°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure. — Die alkoh. Lösung wird durch Barytwasser rotviolett gefärbt.

4-Propyl-brenzcatechin-carbonat $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^O_O>CO$ s. Syst. No. 2742.

Diphenoxymethylendioxy-propyl-benzol $C_{22}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^O_O>C<^{O\cdot C_6H_5}_{O\cdot C_6H_5}$ s. Syst. No. 2742.

2-Oxy-4-[β oder γ-chlor-propyl]-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_2H_4Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure (S. 966) und Chlorwasserstoff (LEDERER, D. R. P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). — F: 70°. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

2.5.6.1².1³-Pentachlor-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_9O_2Cl_5 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C_6Cl_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine durch eine Kältemischung gekühlte Lösung von Eugenol in Chloroform (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 647). — Krystalle.

2-Oxy-4-[β oder γ-brom-propyl]-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_3Br = C_2H_4Br\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure und Bromwasserstoff (LEDERER, D. R. P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). — Nadeln. F: 75° (nach dem Erkalten der erstarrten Schmelzprobe: 82°). — Zersetzt sich bei 100°, sowie durch Kochen mit Sodalösung.

1¹.1²-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, Isoeugenol-dibromid $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Isoeugenol in CS_2 (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 121). — *Darst.* Man setzt (am besten bei Gaslicht) zu einer Lösung von 10 g Isoeugenol in 10 ccm Äther unter Kühlung eine Lösung von 10 g Brom in 40 ccm Äther (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 9). — Prismen (aus Ligroin). F: 94—95° (A., M.), 95° (Z., H.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Benzin und Petroläther (Z., H.). — Färbt sich an der Luft unter Zersetzung blauviolett (A., M.). Gibt mit wäßr. Aceton 1²-Brom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (A., M.). Liefert beim Schütteln der äther. Lösung mit verd. Natronlauge oder Sodalösung ein Öl, in welchem vielleicht die Verbindung $OC\!<\!\begin{matrix}CH\!=\!\!=\!\!=\!CH\\C(O\cdot CH_3)\!=\!CH\end{matrix}\!>\!C\!:\!CH\cdot CHBr\cdot CH_3$ vorliegt (Z., H.). Gibt mit Methylalkohol 1²-Brom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (A., M.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1¹.1²-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol (A., M.).

1¹.1²-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol, Isoeugenolmethyläther-dibromid $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von 5 g Isoeugenolmethyläther in 5 g Äther unter Kühlung (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2090; vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1165). — Krystalle. F: 101—102° (C., S.), 101°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Ligroin und Äther (H., PORT., *B.* **28**, 2090). — Gibt mit wäßr. Aceton 1²-Brom-1¹-oxy-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (MANNICH, *C.* **1909** I, 924). Zur Einw. von Natriumäthylat vgl. H., PORT., *B.* **28**, 2092; **29**, 680; WALLACH, POND, *B.* **28**, 2722.

1¹.1²-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, Isoeugenoläthyläther-dibromid $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge Brom in eine äther. Lösung des Isoeugenoläthyläthers (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2090). — Krystalle (aus Eisessig). F: 101—104° (H., PORT., *B.* **28**, 2090), 100° (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2720). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (H., PORT., *B.* **28**, 2090). — Spaltet beim Erhitzen mit wäßr. Aceton die beiden Bromatome in Form von Bromwasserstoff ab (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1130). Gibt mit kaltem Methylalkohol 1²-Brom-3.1¹-dimethoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol (H., B.). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Isoeugenoläthyläther-dibromid 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung einwirken, so erhält man 1²-Brom-3-methoxy-4.1¹-diäthoxy-1-propyl-benzol (H., PORT., *B.* **29**, 678). Erwärmt man Isoeugenoläthyläther-dibromid mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade und behandelt das nach dem Abdestillieren des Methylalkohols verbleibende Reaktionsprodukt mit Wasserdampf, so erhält man Äthyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-keton (W., POND, *B.* **82**, 2720).

1¹.1²-Dibrom-3-methoxy-4-propyloxy-1-propyl-benzol, Isoeugenolpropyläther-dibromid $C_{13}H_{18}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Hinzufügen der berechneten Menge Brom zur gekühlten, äther. Lösung des Isoeugenolpropyläthers (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 961). — Krystalle. F: 53—54°.

1¹.1²-Dibrom-3-methoxy-4-benzyloxy-1-propyl-benzol, Isoeugenolbenzyläther-dibromid $C_{17}H_{18}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 122°; leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther (POND, BEERS, *C.* **1897** II, 1183).

1¹.1²-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol, Isoeugenolacetat-dibromid $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isoeugenoldibromid mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 122). Aus Isoeugenoldibromid durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 11). Beim Bromieren von Isoeugenolacetat in äther. Lösung (Z., H.). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 125—127° (A., M.), 125—126° (Z., H.). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, Benzol, Chloroform (Z., H.).

2-Methoxy-4-[β.γ-dibrom-propyl]-phenoxyessigsäure, Eugenolglykolsäure-dibromid $C_{12}H_{14}O_4Br_2$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren der Eugenolglykolsäure in Chloroform (CLAUSER, *M.* **22**, 133). — Nadeln. F: 93—94°.

Methylester $C_{13}H_{16}O_4Br_2$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Eugenolglykolsäure-dibromids mit methylalkoh. Salzsäure (CLAUSER, *M.* **22**, 136). — Nadeln. *F:* 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Amid $C_{12}H_{15}O_3NBr_2$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Bromierung des Eugenolglykolsäure-amids in Eisessig (CLAUSER, *M.* **22**, 137). — Spieße. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig in Wasser und Petroläther.

x.x-Dibrom-[4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol] $C_{10}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Man gibt zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Eugenol in Chloroform Brom, verdampft das Chloroform und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei geringe Mengen eines Öles (Eugenol ?) übergehen und die Verbindung $C_{10}H_{12}O_2Br_2$ im Kolben zurückbleibt (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 643). — Weiße Körner. — Liefert bei der Einw. von verd. Kalilauge ein bei 79—82° schmelzendes Brom-dioxy-methoxy-propyl-benzol (Syst. No. 580a).

1^1-Chlor-5.1^2-dibrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{11}O_2ClBr_2$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.$1^2$-Dibrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 748) durch Einw. von HCl in Eisessig (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 15). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

1^1-Chlor-5.1^2-dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{13}O_3ClBr_2$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 5.$1^2$-Dibrom-4.$1^1$-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol bzw. seinen 1^1-Alkyläthern oder seinem 1^1-Acetat durch Acetylchlorid auf dem Wasserbade (Z., H., *A.* **329**, 21). — Nädelchen (aus Benzin). Schmilzt nach anhaltendem Erhitzen im Vakuum auf 80° bei 111—112°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Benzin.

5.1^1.1^2-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bromisoeugenol-dibromid) $C_{10}H_{11}O_2Br_3$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br\cdot(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 4. — *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Isoeugenol in absol. Äther unter Kühlung (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2088). Durch Einw. von Brom auf Isoeugenol in CS_2 (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 117, 623). Aus dem 5.1^2-Dibrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch HBr in Eisessig (Z., HA., *A.* **329**, 15). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g Isoeugenol in 100 ccm absol. Äther unter Kühlung allmählich mit 50 g Brom (Z., HA., *A.* **329**, 12). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 132—133° (A., M.), 138° (Z., HA.), 138—139° (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2089). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in Eisessig und Äther, ziemlich schwer in kaltem Benzin (Z., HA.). — Wird von HI in Bromisoeugenol (S. 959) übergeführt (Z., HA.). Gibt beim Kochen mit wäßr. Aceton 5.1^2-Dibrom-4.1^1-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (A., M.; Z., HA.). Gibt mit Methylalkohol 5.1^2-Dibrom-4-oxy-3.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, mit Äthylalkohol 5.1^2-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1^1-äthoxy-1-propyl-benzol (A., M.; Z., HA.). Gibt mit methylalkoholischer Natronlauge (methylalkoholischem Natriummethylat) 5-Brom-4-oxy-3.1^1.1^2-trimethoxy-1-propyl-benzol (A., M.). Liefert mit Eisessig und Natriumacetat 5.1^2-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1^1-acetoxy-1-propyl-benzol (A., M.; Z., HA.). Geht beim Schütteln seiner äther. Lösung mit einer wäßr. Natriumacetatlösung in 5.1^2-Dibrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) über (Z., HA.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5.1^1.1^2-Tribrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol (s. u.) (A., M.; Z., HA.).

5.1^1.1^2-Tribrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{13}O_3Br_3$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5.1^1.1^2-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 117; ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 20). Beim Erhitzen von 5.1^2-Dibrom-4.1^1-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit Acetylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., H.). Aus Isoeugenolacetat und Brom in Eisessiglösung (Z., H.). — Kalkspatähnliche Krystalle (aus Benzin). F: 130—131° (Z., H.), 131—132° (A., M.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin und Äther (Z., H.).

1^1.1^2.1^2-Tribrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{15}O_2Br_3$ = $CH_3\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom in die Lösung von 1^2-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol (S. 959) in 5 Tln. Äther (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 678). — Krystalle. F: 107°. Fast unlöslich in kaltem Äther und Ligroin.

x.1^2.1^3-Tribrom-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bromeugenolmethyläther-dibromid) $C_{11}H_{13}O_2Br_3$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von

Eugenolmethyläther mit Brom (WASSERMANN, *C. r.* **88**, 1206; *J.* **1879**, 520). — Nadeln. F: 77—78°; löslich in Alkohol und Äther (W.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Bromeugenolmethyläther (S. 968) (HELL, *B.* **28**, 2084).

x.1².1³-Tribrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol (Bromeugenoläthyläther-dibromid) $C_{12}H_{15}O_2Br_3 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer stark gekühlten, äther. Lösung von Eugenoläthyläther mit Brom (WASSERMANN, *A.* **179**, 384). — Nadeln. F: 80°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Äther.

1¹-Chlor-2.5.1²-tribrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{12}O_3ClBr_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 4. — *B.* Beim Erwärmen von 2.5.1²-Tribrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol oder von 2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., H., *A.* **329**, 30). — Nadeln (aus Benzin). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzin.

2.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Dibromisoeugenol-dibromid) $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 4. — *B.* Durch Einw. von wenig überschüssigem Brom auf Bromisoeugenol-dibromid (S. 922) bei gewöhnlicher Temperatur (Z., H., *A.* **329**, 22). — Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 124°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Methylalkohol, Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Benzin. Unlöslich in Sodalösung und Alkalien. — Liefert bei der Einw. von Zink und HBr Dibromisoeugenol (S. 959). Wird durch wäßr. Aceton in 2.5.1²-Tribrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol übergeführt. Liefert mit Methylalkohol 2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol. Gibt mit Eisessig und Natriumacetat 2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol. Gibt beim Schütteln der äther. Lösung mit einer wäßr. Natriumacetatlösung 2.5.1²-Tribrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.5.1¹.1²-Tetrabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol.

2.5.1¹.1²-Tetrabrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol (Dibromisoeugenol-äthyläther-dibromid) $C_{12}H_{14}O_2Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibromisoeugenoläthyläther (S. 959) mit Brom in Chloroform (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1132). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70—71°. — Gibt in der Wärme mit Wasser 2.5.1²-Tribrom-1¹-oxy-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, mit Methylalkohol 2.5.1²-Tribrom-3.1¹-dimethoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol.

2.5.1¹.1²-Tetrabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{12}O_3Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 29). Beim Erwärmen von 2.5.1² Tribrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit Acetylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und warmem Alkohol, schwerer in Benzin. Unlöslich in Alkalien.

2.5.1².1³-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Dibromeugenol-dibromid) $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 4; HELL, BAUER, *B.* **37**, 1132. — *B.* Beim Zutropfen von mindestens 3 Mol.-Gew. Brom zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Eugenol in dem gleichen Volum absol. Äther (CHASANOWITZ, HELL, *B.* **18**, 824). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118,5° (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 646), 118—119° (CH., HELL). Schwer löslich in Alkohol (CH., HELL). — Gibt in Alkohol bei der Einw. von Zinkstaub Dibromeugenol (S. 968) (CH., HELL). Löst sich in verd. Alkalien; die Lösung zersetzt sich nach kurzer Zeit (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 124). Bei der Einw. von verd. Kalilauge, Silbernitrat, feuchtem Silberoxyd oder Zink wird nur der vierte Teil des Broms entfernt (F., L.). Läßt sich mit Alkoholen und wäßr. Aceton einige Zeit kochen, ohne verändert zu werden (AUWERS, *B.* **34**, 4266; A., M.).

2.5.1².1³-Tetrabrom-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (Dibromeugenolmethyläther-dibromid) $C_{11}H_{12}O_2Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 5 ccm Brom in die Lösung von 30 g Dibromeugenolmethyläther (S. 968) unter Kühlung (HELL, *B.* **28**, 2083). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin.

2.5.1².1³-Tetrabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{12}O_3Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.1².1³-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol durch Acetylchlorid (v. BOYEN, *B.* 21, 1394). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 91°. Sehr leicht löslich in Äther.

1¹-Chlor-2.5.6.1²-tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_9O_2ClBr_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot C_6Br_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.6.1²-Tetrabrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) in Äther durch HCl (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 33). — Würfelige Kryställchen (aus Benzin). F: 102—103°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Benzin, unlöslich in Alkalien.

2.5.6.1¹.1²-Pentabrom-3.4-dioxy-1-propyl-benzol $C_9H_7O_2Br_5 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-propenyl-benzol und Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht (HOERING, *B.* **40**, 1109). — Kugelige Krystallwarzen (aus Ligroin + Petroläther). F: 85—90°.

2.5.6.1¹.1²-Pentabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Tribromisoeugenol-dibromid) $C_{10}H_9O_2Br_5 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6Br_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromisoeugenol-dibromid und Brom im geschlossenen Rohr bei 100° (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 30). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzin). F: 130°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, weniger löslich in Eisessig, schwer in kaltem Benzin. — Gibt beim Erhitzen in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) oder beim Erwärmen mit wäßr. Aceton eso-Tribrom-isoeugenol (S. 96). Liefert beim Erwärmen mit Methylalkohol 2.5.6.1²-Tetrabrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Natriumacetat 2.5.6.1²-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol. Schüttelt man die Lösung von Tribromisoeugenol-dibromid in einem Gemisch von Äther und Petroläther mit wäßr. Natriumacetatlösung, so entsteht 2.5.6.1²-Tetrabrom-3-methoxy-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4). Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 2.5.6.1¹.1²-Pentabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol.

2.5.6.1¹.1²-Pentabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{11}O_3Br_5 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6Br_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Tribromisoeugenol-dibromid durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 36). — Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin. Unlöslich in Alkalien.

2.5.6.1².1³-Pentabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Tribromeugenol-dibromid) $C_{10}H_9O_2Br_5 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Dibromeugenol-dibromid mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° (HELL, *B.* **26**, 2085). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Chloroform, kaum in Ligroin. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol entsteht eso-Tribrom-eugenol (S. 968).

2.5.6.1².1³-Pentabrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{11}O_3Br_5 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Tribromeugenol-dibromid mit Acetylchlorid (HELL, *B.* **26**, 2086). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther), Warzen aus Chloroform. F: 137°.

2-Methoxy-4-[β.γ-dijod-propyl]-phenoxyessigsäure, Eugenolglykolsäure-dijodid $C_{12}H_{14}O_4I_2 = CH_2I\cdot CHI\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure in Chloroform durch Jod unter Zusatz von etwas Brom (CLAUSER, *M.* **22**, 139). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 96° unter Abscheidung von Jod. Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren.

6-Nitro-3.4-dioxy-1-propyl-benzol $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 6-Nitro-3.4-methylen-dioxy-1-propyl-benzol (Syst. No. 2672) in Gegenwart von CS_2 (THOMS, BILTZ, *Ar.* **242**, 87). — Gelbgrünliche Krystallmasse. F: 73°. Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Verharzt leicht.

6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Nitrocörulignol) $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol in CS_2 durch wasserfreies Aluminiumchlorid (THOMS, BILTZ, *Ar.* **242**, 93). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 78°. Wird im Exsiccator unter Wasserabgabe ölig.

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (s. o.) aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol in CS_2 durch wasserfreies Aluminiumchlorid (TH., B., *Ar.* **242**, 92). — F: 52°.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von 3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol in Eisessig mit 45%iger Salpetersäure (THOMS, *B.* **36**, 860). Aus dem Natriumsalz des 6-Nitro-3.4-dioxy-1-propyl-benzols in Toluol durch Dimethylsulfat bei 110° (TH., BILTZ, *Ar.* **242**, 88). — Gelblichweiße Prismen. F: 81—82° (TH.). — Liefert durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei 20° 2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (TH.). Liefert beim Verseifen mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid in CS_2 ein Gemisch der beiden isomeren Monomethyläther (T., B.).

6-Nitro-4-methoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzols mit C_2H_5I im geschlossenen Rohr auf 130° (TH., B., *Ar.* **242**, 93). — Strohgelbe Nadeln. F: 60°. — Läßt sich durch sukzessive Reduktion und Oxydation in das Chinon

$CH_3\cdot O\cdot C\!\begin{smallmatrix}<CH\cdot CO>\\ <CO\cdot CH>\end{smallmatrix}\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ überführen.

x-Nitro-4-oxy-6-methoxy-1-propyl-benzol (Nitrocörulignol) $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht Cörulignol mit Salpetersäure (D: 1,12), behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Soda, fällt die Lösung mit HCl und krystallisiert den Niederschlag aus Wasser und aus Alkohol um (PASTROVICH, *M.* **4**, 191). — Honiggelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°.

2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol mit rauchender Salpetersäure bei —20° (THOMS, *B.* **36**, 862). — Mattgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 66,5°.

2.5.6-Trinitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{13}O_8N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (THOMS, *B.* **66**, 863). — Gelbliche Nadeln. F: 97,3°.

3. ***3.5-Dioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-resorcin*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3-Oxy-5-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Isomyristicin (Syst. No. 2696) mit Natrium und Alkohol, neben Dihydromyristicin (THOMS, *B.* **36**, 3449). — Flüssig. Kp_{17}: 160—161°. D^{20}: 1,0598.

3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-5-methoxy-1-propyl-benzol, CH_3I und KOH in Methylalkohol bei 130—135° (THOMS, *B.* **36**, 3450). Bei der Reduktion von Elemicin (Syst. No. 581) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **41**, 2556). — Flüssig. Kp_{10}: 125,5° (S.); Kp_{16}: 136—137° (TH.). D^{-19}: 1,0194 (TH.); D^{20}: 0,998 (S.). n_D: 1,51248 (S.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung 3.5-Dimethoxy-benzoesäure (RICHTER, *C.* **1907** I, 1742; S.). Gibt beim Bromieren, auch mit 6 At.-Gew. Brom, stets ein Dibromderivat (R.).

4. ***2.1¹-Dioxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Spaltung des zugehörigen Glykosederivates $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ (s. u.) mit Schwefelsäure oder mit Emulsin (E. FISCHER, SLIMMER, *C.* **1902** II, 214; *B.* **36**, 2583). Durch Reduktion von Äthyl-[2-oxy-phenyl]-keton mit Natrium und Alkohol (E. F., S., *B.* **36**, 2586). — Öl. $Kp_{0,25}$: 125—130°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze schwach. Wird von Mineralsäure verharzt.

1¹-Oxy-2-methoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Methoxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[2-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und Äthylmagnesiumbromid (HELL, HOFMANN, *B.* **36**, 1676). — Hellgelbes, fast geruchloses Öl. Kp_{22}: ca. 138°; Kp_{760}: 251°. — Geht beim Destillieren in Gegenwart sehr geringer Mengen verd. Schwefelsäure in 2-Methoxy-1-propenyl-benzol über.

1¹-Oxy-2-äthoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[2-äthoxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Äthoxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[2-äthoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzaldehyd und Äthylmagnesiumjodid (KLAGES, *B.* **37**, 3988). — Zähflüssiges, in der Kälte erstarrendes Öl. Kp_{15}: 129—130°. D_4^{22}: 1,0113. n_D: 1,5232.

2-Glykosederivat des 2.1¹-Dioxy-1-propyl-benzols, Äthyl-[glyko-2-oxy-phenyl]-carbinol, α-[Glyko-2-oxy-phenyl]-propylalkohol $C_{15}H_{22}O_7 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Aus Äthyl-[tetraacetylglyko-2-oxy-phenyl]-carbinol durch Verseifung mit kaltem Barytwasser (E. FISCHER, SLIMMER, *C.* **1902** II, 214; *B.* **36**, 2582). — Weißes Pulver. Erweicht bei 120°, schmilzt bei 145—150°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen nicht. Sowohl bei der Einw. verd. Säuren, wie des Emulsins entsteht optisch inaktives Äthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol.

Äthyl-[tetraacetylglyko-2-oxy-phenyl]-carbinol, α-[Tetraacetylglyko-2-oxy-phenyl]-propylalkohol $C_{23}H_{30}O_{11} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Tetraacetylhelicin (Syst. No. 4776) und Zinkäthyl in Benzol in Kohlensäureatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, SLIMMER, *C.* **1902** II, 214; *B.* **36**, 2581). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). Erweicht bei 150°. F: 156,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,10° (0,1642 g in 5,1046 g Aceton).

5. ***4.1¹-Dioxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (vgl. No. 7).

1¹-Oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Methoxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Anisaldehyd in Äther (HELL, HOFMANN, *B.* **37**, 4190; **66**, 1678). Durch Reduktion von Äthyl-[4-methoxy-

phenyl]-keton mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**. 2263; *B.* **38**, 912). — *Darst.* Man trägt die äther. Lösung von 10 g Anisaldehyd in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 10 g Äthylbromid und 2,4 g Magnesium) ein und zersetzt nach 15 Minuten den entstandenen Krystallbrei bei -5^0 durch eine Mischung von Eis und Salmiak, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird (K., *B.* **38**, 2221). — Dickflüssiges, süßlich-anisartig schmeckendes Öl. Kp_{16}: 141—142° (K.); Kp_{20}: 143° (HE., Ho.). Destilliert auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt (bei 261°), während es bei der Destillation in Gegenwart geringer Mengen verd. Schwefelsäure in Anethol und Wasser zerfällt (HE., Ho., *B.* **36**, 1680).

1^1-Oxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Äthoxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2264). — Zähflüssiges Öl von süßlich-brennendem Geschmack. Kp_{10}: 144,5—145,5°; Kp_{15}: 150°. D_4^{22}: 0,1022. Etwas löslich in Wasser.

1^1-Oxy-4-isobutyloxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-isobutyloxy-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[4-isobutyloxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des Äthyl-[4-isobutyloxy-phenyl]-ketons mit Natrium und Alkohol (KL., *B.* **65**, 2264). — Öl. Kp_{14}: 164—165°.

Bis-{α-[4-methoxy-phenyl]-propyl}-äther $C_{20}H_{26}O_3 = O[CH(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in der Kälte (KLAGES, *B.* **66**, 913). — Dickes Öl. Kp_{17}: 215—216°. D_4^{17}: 1,057. n_D^{17}: 1,5394.

1^1-Oxy-4-methoxymethoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol, α-Oxy-α-[4-methoxymethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid in Äther auf den Methoxymethyläther des p-Oxy-benzaldehyds (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909 I**, 1522). — Flüssig. Ist nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. Siedet unter 16 mm Druck zwischen 133° und 142°, spaltet hierbei aber teilweise Wasser ab. — Wird durch Säuren in Anol (S. 566) übergeführt.

4-Methoxy-1^1-acetoxy-1-propyl-benzol, {Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbin}-acetat, α-Acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinols mit Essigsäureanhydrid (KLAGES, *B.* **35**, 2263; *B.* **38**, 913). — Kp_{20}: 56°. D^{16}: 1,005. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder Kochen mit Pyridin Anethol.

4-Äthoxy-1^1-acetoxy-1-propyl-benzol, {Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbin}-acetat, α-Acetoxy-α-[4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinols mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid und Natriumacetat neben Anäthol (K., *B.* **35**, 2264). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{17}: 161°. — Liefert beim Kochen mit Pyridin Anäthol.

1^2-Brom-1^1-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, [α-Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol, β-Brom-α-oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Anetholdibromid mit wäßr. Aceton und gekörntem Marmor (HOERING, *B.* **38**, 3470; D. R. P. 174496; *C.* **1906 II**, 1223). — Schwach gelbes Öl. Nicht im Vakuum destillierbar; D^{18}: 1.420 (H., D. R. P. 174496; *C.* **1906 II**, 1223). — Liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch oder mit 20%iger Salzsäure 4-Methoxy-acetophenon (MAMELI, *G.* **39 II**, 170). Verliert das Brom bei der Einw. von HgO vollständig, bei der von $AgNO_3$ nur teilweise (H., *B.* **41**, 1891). Gibt beim Kochen mit Natriummethylatlösung 1^1-Oxy-4.1^2-dimethoxy-1-propyl-benzol (MAMELI, *G.* **39 II**, 162).

1^2-Brom-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anetholdibromid mit Methylalkohol (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 331). — Lichtgelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl. — Behandelt man 1^2-Brom-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol mit methylalkoholischem Natriummethylat und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure, so erhält man das Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton.

1^2-Brom-4-methoxy-1^1-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anetholdibromid durch 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung (HELL, HOLLENBERG, *B.* **29**, 689). — Öl. Siedet unter 14 mm Druck zwischen 165° und 170° (HE., HOL.). — Spaltet bei 220° Äthylalkohol und C_2H_5Br ab (HE., HOL.). Verliert das Brom bei der Einw. von HgO vollständig, bei der von $AgNO_3$ nur teilweise (HOERING, *B.* **41**, 1891). Läßt sich durch Behandlung mit Natriumäthylat oder mit alkoh. Kalilauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure in Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton überführen (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 332).

1^2-Brom-4-methoxy-1^1-acetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{15}O_3Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Anetholdibromids mit Eisessig und Natriumacetat (HOERING, D. R. P. 174496; *C.* **1906** II, 1223). Entsteht bisweilen beim Kochen der essigsauren Lösung des Anetholdibromids mit Bleiacetat oder Silberacetat (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1355). — Öl. Kp_{14}: 180—185°; D^0: 1,460 (T., D.); D^{18}: 1,25 (H.). — Geht beim Destillieren teilweise in das 1^2-Brom-4-methoxy-1-propenyl-benzol über (T., D.). Gibt mit alkoh. Natronlauge das Oxyd $CH_3\cdot CH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H.).
—O—

3.1^2-Dibrom-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-anethol-dibromid mit Methylalkohol (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 334). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 73—74°. Kp_{14-15}: 160—164°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, kann ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisiert werden. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oberhalb des Schmelzpunktes und spaltet bei 170—195° Methylalkohol ab. Läßt sich durch Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure in Äthyl-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton überführen.

3.1^2-Dibrom-4-methoxy-1^1-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-äthoxy-α-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 2-Brom-anethol-dibromids mit absol. Alkohol (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 337). — Bernsteingelbes, leicht bewegliches Öl. — Spaltet beim Erhitzen auf 196° unter gewöhnlichem Druck Alkohol ab.

$3.5.1^2$-Tribrom-4-oxy-1^1-acetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus $3.5.1^1.1^2$-Tetrabrom-4-oxy-1-propyl-benzol mit Bleiacetat in Eisessig bei 70° (HOERING, *B.* **37**, 1560). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 107—108°.

1^2-Jod-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Jod-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_2I = CH_3\cdot CHI\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in überwiegender Menge durch Einw. von gelbem HgO und Jod auf Anethol in absol. Methylalkohol (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1212). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 4.1^1-Dimethoxy-1-propenyl-benzol. Gelbes HgO in Äther spaltet ebenfalls HI ab, wobei unter Umlagerung die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3){:}CH\cdot O\cdot CH_3$ (S. 969) entsteht.

1^2-Jod-4-methoxy-1^1-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Jod-α-äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{17}O_2I = CH_3\cdot CHI\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anethol, gelbem HgO und Jod in 96%igem oder absol. Alkohol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 594; *Bl.* [4] 1, 1212). — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4-Methoxy-1^1-äthoxy-1-propenyl-benzol übergeführt. Geht unter dem Einfluß von gelbem HgO in Äther unter HI-Abspaltung und Umlagerung in die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3){:}CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 969) über. Verwendet man statt HgO $AgNO_3$, so tritt gleichzeitig Verseifung ein, und es entsteht p-Methoxy-hydratropaaldehyd $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$.

1^2-Nitro-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Nitro-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man löst 1^2-Nitro-4-methoxy-1-propenyl-benzol in methylalkoholischer Kalilauge, verdünnt mit Eis auf das Dreifache und leitet mineralsäurefreies Kohlendioxyd ein (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 296). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{12-14}: 172—174,5°. — Wird bei langem Kochen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge allmählich unter Bildung von Anissäure, Anisaldehyd und Anisalkohol zersetzt.

1^2-Brom-1^2-nitro-4.1^1-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-β-nitro-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{14}O_4NBr = CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man löst 1^2-Nitro-4-methoxy-1-propenyl-benzol in methylalkoholischer Kalilauge und fällt die mit Eis verd. Lösung mit der einem Molekulargewicht entsprechenden Menge Bromwasser (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 297). — Nadeln (aus Gasolin). F: 76°. Leicht löslich.

6. ***4.1^2-Dioxy-1-propyl-benzol, Methyl-[4-oxy-benzyl]-carbinol, β-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (vgl. No. 7).

1^3-Chlor-1^2-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, Chlormethyl-anisyl-carbinol, γ-Chlor-β-oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{13}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Epichlorhydrin in Äther (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1230; RIEDEL, D. R. P. 183361; *C.* **1907** I, 1607). — Flüssig. Kp_{24}: 188—190° (F., T.); Kp_{25}: 188—189° (R.). — Geht bei der Einw. von heißer wäßr. Kalilauge in Esdragoloxyd (Syst. No. 2384) über (F., T.). Dimethylamin liefert die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (F., T.).

1³-Jod-1²-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, Jodmethyl-anisyl-carbinol, γ-Jod-β-oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{13}O_2I = CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Fourneau, Tiffeneau, *Bl.* [4] 1, 1232. — *B.* Aus Esdragol, Jod und gelbem HgO in Gegenwart von alkoholfreiem wäßr. Äther (Daufresne, *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 323; *A. ch.* [8] **13**, 418; vgl. Bougault, *A. ch.* [7] **25**, 493; F., T., *C. r.* **140**, 1596). — Verändert sich rasch an der Luft (D.). Gibt in Berührung mit festem Kaliumhydroxyd Estragoloxyd (D.). Liefert mit $15^0/_0$iger wäßr. Kalilauge 1².1³-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol (D.). Geht mit Dimethylamin in Benzol in die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ über (D.).

1³-Jod-4.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol, γ-Jod-β-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_2I = CH_2I\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Esdragol, Jod und gelbem HgO in absol.-methylalkoholischer Lösung (Daufresne, *C. r.* **145**, 877; *Bl.* [4] **3**, 327; *A. ch.* [8] **13**, 425). — Kp_{14}: 178—180° (teilweise Zers.). D°: 1,459. — Beständig gegen festes Kaliumhydroxyd und wäßr. Kalilauge. Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$ (S. 968—969) über. Verwandelt sich bei der Einw. von konz. $AgNO_3$-Lösung in einen Salpetersäureester, der bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von HNO_3 und Verseifung Methyl-anisyl-keton liefert. Regeneriert bei der Einw. von Magnesium Esdragol.

7. Derivat des ***4.1¹ oder des 4.1²-Dioxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (vgl. No. 5 und 6).

4-Methoxy-1¹ oder 1²-äthoxy-1-propyl-benzol, α oder β-Äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Produkt der Addition von HCl an Anethol (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 191). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Zersetzt sich beim Sieden in Alkohol und Anethol, daneben entsteht Metanethol.

8. ***2.1³-Dioxy-1-propyl-benzol, γ-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol, γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Cumarin mit Natrium und Alkohol (Semmler, *B.* **39**, 2855). — Kp_8: 177—178°. D^{20}: 1,1293. n_D: 1,55984. — Liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 150° Chroman (Syst. No. 2366). Mit Benzoylchlorid entsteht eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 99—100°.

9. ***1¹.1²-Dioxy-1-propyl-benzol, α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol, α.β-Dioxy-α-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

a) ***Niedrigschmelzende Form*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1¹.1²-Dibrom-1-propyl-benzol in essigsaurer Lösung mit Kaliumacetat und verseift die erhaltene Acetylverbindung durch Kochen mit alkoh. Kalilauge; man destilliert die alkal. Lösung zur Entfernung von Nebenprodukten mit Wasser, schüttelt dann die rückständige Lösung mit Äther aus und destilliert von der äther. Lösung das Lösungsmittel ab, wobei das Glykol meist als langsam erstarrendes Öl zurückbleibt (Zincke, *B.* **17**, 709). — Tafeln (beim Verdunsten einer Lösung in Äther und Ligroin an der Luft). F: 52—53°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Ligroin.

b) ***Hochschmelzende Form*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 1¹.1²-Dibrom-1-propyl-benzol mit einer Pottaschelösung (1 : 6); Nebenprodukte werden zunächst durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt (Zincke, *B.* 17, 710). — Tafeln (aus Äther). Monoklin (Bodewig, *B.* 17, 710). F: 92—93°; leicht löslich in Lösungsmitteln, aber doch viel schwerer als die niedrigschmelzende Form (Z.). — Geht beim Erhitzen mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure quantitativ in Phenylaceton über (Tiffeneau, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 345).

c) ***Derivat des α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, ***von dem es unsicher ist, ob es sich von der hochschmelzenden oder der niedrigschmelzenden Form ableitet.***

1¹-Oxy-1²-methoxy-1-propyl-benzol, α-Oxy-β-methoxy-α-phenyl-propan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von einem Mol.-Gew. 1²-Brom-1¹-oxy-1-propyl-benzol mit einer 1 At.-Gew. Natrium enthaltenden methylalkoholischen Natriummethylatlösung (Mameli, *G.* **39** II, 161). — Farbloses Öl. Kp_{70-80}: 145—147°.

10. ***1¹.1³-Dioxy-1-propyl-benzol, α-Phenyl-trimethylenglykol, α.γ-Dioxy-α-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Nitro-1¹.1³-dioxy-1-propyl-benzol, α.γ-Dioxy-α-[2-nitro-phenyl]-propan $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von viel Barytwasser

auf eine Lösung von o-Nitro-benzaldehyd in Acetaldehyd (BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2861). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°.

11. ***$1^2.1^3$-Dioxy-1-propyl-benzol, Benzyl-äthylenglykol, β.γ-Dioxy-α-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Im Gemisch mit dem α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Glycerin-α-monochlorhydrin (Bd. I, S. 473) auf 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 31; vgl. G., D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). Durch Verseifung seines Diacetats (s. u.) (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1230).

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des γ-Chlor-β-acetoxy-α-phenyl-propans (S. 503) mit Essigsäure und Bleiacetat (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1230). — Kp_{13}: 163—166°; Kp_{760}: 282—286°. D°: 1,128.

12. ***2.5-Dioxy-1-isopropyl-benzol, 2.5-Dioxy-cumol, 2-Isopropyl-hydrochinon*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des 2-Isopropyl-benzochinons-(1.4) (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 984). — Nadeln. F: 130—131°.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.5-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzols mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3997). — Flüssig. Kp_{15}: 114—116°. D_4^{17}: 1,0129. n_D^{17}: 1,5105.

13. ***3.4-Dioxy-1-isopropyl-benzol, 3.4-Dioxy-cumol, 4-Isopropyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Entmethylierung des 4-Isopropyl-veratrols mittels wäßr. Jodwasserstoffsäure (DELANGE, *C. r.* **138**, 1702). Durch Zersetzung der Verbindung $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CCl_2$ (Syst. No. 2672) mit siedendem Wasser (DELANGE, *C. r.* **138**, 1702). — Blättchen (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 78°. Kp: 270—272°; Kp_{26}: 167—169°.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzol (S. 969) mittels Natrium und Alkohol (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 596). — Kp: 234—236°. D°: 1,0203 (B., T., *Bl.* [4] **3**, 734). — Liefert durch Entmethylierung mittels wäßr. Jodwasserstoffsäure 4-Isopropyl-brenzcatechin (s. o.) (DELANGE, *C. r.* **138**, 1702).

4-Isopropyl-brenzcatechin-carbonat $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ s. Syst. No. 2742.

14. ***2.1^1-Dioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben seinem Methoxymethyläther bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf den Methoxymethyläther des Salicylsäuremethylesters in Äther (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Kp_{15}: 135°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol über.

1^1-Oxy-2-methoxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Methoxy-benzoesäure-methylester und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). — F: 15°. Kp: 239°.

1^1-Oxy-2-methoxymethoxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-methoxymethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung auf den Methoxymethyläther des Salicylsäuremethylesters (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Flüssig. Kp: 143°. D^{17}: 1,083. In Wasser unlöslich, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade mit einer geringen Menge einer organischen Säure, z. B. Citronensäure oder Weinsäure in alkoh. Lösung, unter Abspaltung von Wasser in den ungesättigten Äther $CH_2{:}C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ über; beim Erwärmen mit Mineralsäuren entsteht unter gleichen Bedingungen 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol.

15. ***3.1^1-Dioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[3-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1^1-Oxy-3-methoxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[3-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Methoxy-benzoesäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 316). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34°. Kp_{770}: 242°.

16. ***4.1¹-Dioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Bis-{dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbin}-äther $C_{20}H_{26}O_3 = O[C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anissäureester und 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid, neben 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 317). — Kp_{31}: 260—270°. — Geht bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure teilweise in 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol über.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-4.1¹-diacetoxy-1-isopropyl-benzol, α.α-Dibrom-β-acetoxy-β-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{11}O_4Br_5 = CHBr_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $OC{<}{CBr:CH \atop CBr:CBr}{>}C:C{<}{CHBr_2 \atop CH_3}$ (Syst. No. 640) mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure in der Kälte (ZINCKE, *A.* **349**, 77). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 127°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4.1¹-dioxy-1-isopropyl-benzol, Methyl-dibrommethyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-carbinol, α.α-Dibrom-β-oxy-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-propan $C_9H_6O_2Br_6 = CHBr_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine heiße Lösung der Verbindung $OC{<}{CBr:CBr \atop CBr:CBr}{>}C:C{<}{CHBr_2 \atop CH_3}$ in Eisessig (ZINCKE, GRÜTERS, *A.* **343**, 94). — Nadeln. F: 114—117°. Spaltet sehr leicht Wasser ab.

Diacetat $C_{13}H_{10}O_4Br_6 = CHBr_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $OC{<}{CBr:CBr \atop CBr:CBr}{>}C:C{<}{CHBr_2 \atop CH_3}$ mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Z., G., *A.* **343**, 93). Aus 2.3.5.6-1².1².Hexabrom-4.1¹-dioxy-1-isopropyl-benzol, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (Z., G.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Benzin und Äther. — Liefert bei der Verseifung α.α-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-propylen.

17. ***1¹.1²-Dioxy-1-isopropyl-benzol, α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol, α.β-Dioxy-β-phenyl-propan*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Im Gemisch mit dem Benzyl-äthylenglykol (S. 929) bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Glycerin-α-monochlorhydrin auf 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 31; vgl. G., D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf Benzoylcarbinol (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 342), neben der Verbindung ${CH_3 \atop C_6H_5}{>}C{<}{O\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot O}{>}C{<}{CH_3 \atop C_6H_5}$ (STOERMER, *B.* **39**, 2297). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf das Acetat des Benzoylcarbinols (T., *C. r.* **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 342). Beim Kochen von α.β-Dibrom-β-phenyl-propan mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (T., *C. r.* **134**, 846; *A. ch.* [8] **10**, 341). — Nadeln (aus Ligroin + Äther oder aus Petroläther). F: 44,5° (ST.), 40—41°; Kp_{26}: 160—162° (T., *A. ch.* [8] **10**, 343; [8] **11**, 144); Kp_{25}. 158° bis 160°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Ligroin (ST.). — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit 20%iger Schwefelsäure in den Hydratropaaldehyd und die Verbindung ${CH_3 \atop C_6H_5}{>}C{<}{O\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot O}{>}C{<}{CH_3 \atop C_6H_5}$ übergeführt (ST.; vgl. T.). Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Monobenzoat (ST.).

18. ***2.5-Dioxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, 2-Methyl-5-äthyl-hydrochinon*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_2(C_2H_5)(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion des 2-Methyl-5-äthyl-benzochinons-(1.4) (BAYRAC, *A. ch.* [7] **10**, 73). — Tafeln. F: 165°.

19. ***4.6-Dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-hemellitol, 4.5.6-Trimethyl-resorcin*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H(OH)_2$. *B.* Man kondensiert Orcin oder 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol mit Formaldehyd und behandelt die entstehenden Produkte mit Zinkstaub und Natronlauge (SIMON, *A.* **329**, 304, 308). — Nadeln oder Blättchen. F: 163—164°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, schwieriger in Benzol, Chloroform, CS_2, fast unlöslich in Petroläther. — $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung blau, Chlorkalk erst gelb, dann rot.

20. ***5.2¹-Dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzylalkohol, p-Oxyhemellitylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Oxy-

1.3-dimethyl-benzol, 40%igem Formaldehyd und 5%iger Natronlauge, neben anderen Produkten (AUWERS, *B.* 40, 2534). — Nadeln (aus Essigester); Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 174—175°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in warmem Wasser, sehr wenig in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

4.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylalkohol $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzol durch wäßr. Aceton (AUWERS, *A.* 344, 277). Aus 4.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.3-trimethyl-benzol durch wäßr. Aceton (A.). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 179° (nach vorherigem Erweichen). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform und Ligroin.

4.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.3-trimethyl-benzol, Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des 4.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.3-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (A., *A.* 344, 276). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol oder Eisessig). F: 103°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin.

4.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.3-trimethyl-benzol, [3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei kurzem Kochen des 4.6.1²-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzols mit Natriumacetat und Eisessig (A., *A.* 344, 275). — Prismen (aus Ligroin). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

4.6-Dibrom-5.2¹-diacetoxy-1.2.3-trimethyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Monoacetats (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (A., *A.* 344, 277). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—124.5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin.

21. ***3.5-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.5-Dioxy-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-resorcin*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H(OH)_2$. *B.* Der Dimethyläther entsteht neben anderen Verbindungen aus Orcin, KOH, Methylalkohol und CH_3I; man verseift ihn durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (KRAUS, *M.* 12, 203). — F: 156°.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H(O \cdot CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 141—144° (KRAUS, *M.* 12, 203).

22. ***3.6-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dioxy-pseudocumol, 2.3.5-Trimethyl-hydrochinon*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4) (NOELTING, BAUMANN, *B.* 18, 1152). Aus Mesitylchinol (Syst. No. 741) durch Erwärmen mit Natronlauge (BAMBERGER, RISING, *B.* 33, 3641). — Nadeln (aus Wasser). F: 168° (BAM., R.), 169° (NOE., BAU.), 170° (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1430). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol (NOE., BAU.).

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_3C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. F: 112° (NIE., SCH., *B.* 27, 1430).

5-Chlor-3.6-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{11}O_2Cl = (CH_3)_3C_6Cl(OH)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4) und SO_2 (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1429). — Nadeln. F: 202°.

5-Nitro-3.6-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{11}O_4N = (CH_3)_3C_6(NO_2)(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 6-Nitro-2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4) mit einer konz. wäßr. Lösung von SO_2 und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (NEF, *A.* 237, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 106°. Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig.

23. ***5.6-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 5.6-Dioxy-pseudocumol, 3.4.6-Trimethyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H(OH)_2$.

3-Chlor-5.6-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{11}O_2Cl = (CH_3)_3C_6Cl(OH)_2$. *B.* Aus dem öligen Produkt der Chlorierung von 5.6-Diamino-1.2.4-trimethyl-benzol bei Reduktion in Eisessig mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (ZINCKE, HODES, *A.* 296, 217). — Schwammiger Niederschlag (feine Nädelchen?) (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in Wasser.

Diacetat $C_{13}H_{15}O_4Cl = (CH_3)_3C_6Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Eisessig). F: 162° bis 163°; ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin (Z., H., *A.* 296, 218).

24. ***5.1¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzylalkohol, m-Oxypseudocumylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.1¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 932) durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (AUWERS, MAAS, *B.* 32, 3473). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). F: 153°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Benzol, schwer in

kaltem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. — Liefert beim Bromieren ohne Verdünnungsmittel 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, in essigsaurer Lösung 6.1[1]-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3-Brom-5.1[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Brom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzylalkohol $C_9H_{11}O_2Br = HO\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus seinen Acetylverbindungen (s. u.) durch gelinde Digestion mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, MAAS, *B.* **32**, 3472). — Blättchen (aus Benzol oder verd. Methylalkohol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. — Liefert, in wenig Eisessig gelöst, beim Einleiten von HCl die Monoacetylverbindung, beim Kochen mit Acetanhydrid die Diacetylverbindung.

3-Brom-5-oxy-1[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3-Brom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Kochen mit Zinkstaub und 75%iger Essigsäure (A., M., *B.* **32**, 3472). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, löslich in wäßr. Alkalien.

3-Brom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (A., M., *B.* **32**, 3471). — Prismen (aus Petroläther). F: 65°.

6-Brom-5-oxy-1[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [6-Brom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 6.1[1]-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch 2-stdg. Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung (A., M., *B.* **32**, 3474). — Prismen (aus Ligroin). F: 103°. Schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

6-Brom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-5-oxy-1[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Kochen mit Acetanhydrid (A., M., *B.* **32**, 3474). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57°. Schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

3.6-Dibrom-5.1[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzylalkohol, eso-Dibrom-m-oxypseudocumylalkohol $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem 3.6-Dibrom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Verseifung, weniger vorteilhaft durch Einw. von Wasser auf die acetonische Lösung des 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (A., *B.* **32**, 24; A., M., *B.* **32**, 3470). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 154°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 5.1[1]-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3.6-Dibrom-5-oxy-1[1]-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (A., *B.* **32**, 23; A., M., *B.* **32**, 3471). — Prismen (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in wäßr. Alkalien.

3.6-Dibrom-5-oxy-1[1]-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-äther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Alkohol (A., M., *B.* **32**, 3471). — Prismen (aus Petroläther). F: 63—64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3.6-Dibrom-5-oxy-1[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch 2- bis 3-stündiges Kochen von 5 g 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig mit Natriumacetat (A., *B.* **32**, 24; A., M., *B.* **32**, 3471). — Krystalle (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

3.6-Dibrom-1[1]-methoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-5-acetoxy-2.4-dimethyl-benzyl]-äther $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-1[1]-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol beim Kochen mit Acetanhydrid (A., M., *B.* **32**, 3471). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 80—81°.

3.6-Dibrom-5.1[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 7—8-stdg. Kochen des 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinols $OC\!<\!{C(CH_3):CBr \atop CBr:C(CH_3)}\!>\!C\!<\!{OH \atop CH_3}$ mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 168; A., MAAS, *B.* **32**, 3468). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103—104° (A., M.). Leicht löslich in organischen Solvenzien außer Ligroin (A., R.). — Durch Einw. von HBr in Eisessig entsteht 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., M.). Wird in kalter essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam zur Diacetylverbindung, durch Zinkstaub beim Kochen dagegen zur Monoacetylverbindung des 3-Brom-5.1[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols reduziert (A., M., *B.* **32**, 3471).

2¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{10}H_{11}O_2ClBr_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2Cl) \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in siedendem Eisessig durch HCl (AUWERS, EBNER, *B.* **32**, 3464). — Nadeln (aus Ligroin oder Eisessig). F: 93—95,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht bei gelindem Erwärmen der mit etwas Wasser versetzten acetonischen Lösung wieder in 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol über. Wird in äther. Lösung durch Zink und HCl zu 3.6-Dibrom-5-oxy-1¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol reduziert.

25. ***5.2¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol, p-Oxypseudocumylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man löst 12 g 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol in 100 ccm 5%iger Natronlauge, gibt 6,5 ccm 40%iger Formaldehydlösung hinzu und läßt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen; aus der Lösung scheidet sich die Verbindung beim Neutralisieren mit verd. Essigsäure als dicker, weißer Niederschlag aus (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 115). — Tafeln (aus siedendem Essigester). F: 175° (AU., ANSELMINO, *B.* **35**, 139 Anm.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und CS_2, fast unlöslich in Ligroin (AU., E.). Wird von konz. Schwefelsäure carminrot gefärbt (AU., E.). — Wird durch Methylalkohol erst bei 150—160° ätherifiziert, durch Halogenwasserstoff in die Verbindung $(C_9H_{10}O)_2$ (?) (s. u.) verwandelt (AU., E.). Wird, in Eisessig, $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst, von 1 Mol.-Gew. Brom in 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 512) übergeführt (AU., *B.* **30**, 753; AU., E., *A.* **302**, 119).

Verbindung $(C_9H_{10}O)_2$ (?). *B.* Aus 5.2¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol beim Einleiten von HBr in die essigsaure Lösung bezw. von HCl in die methylalkoholische Lösung (AU., E., *A.* **302**, 110, 118). — Schweres, sandiges, bei sehr hoher Temperatur schmelzendes Pulver. Unlöslich in Alkali und den gewöhnlichen organischen Mitteln.

5-Oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 5.2¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol mittels Methylalkohols bei 150—160° oder durch methylalkoholisches Kali auf dem Wasserbade (AU., E., *A.* **302**, 109, 117, 118). — Nadelbüschel. F: 101°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin.

5.2¹-Dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man löst 10 g 5.2¹-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 1,5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol und erwärmt mit 14 g Methyljodid (AU., E., *A.* **302**, 117). — F: 88°. $Kp_{16,5}$: 129°.

6-Brom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol $C_9H_{11}O_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus seiner Diacetylverbindung (s. u.) mittels alkoh. Kalilauge (AU., E., *A.* **302**, 127). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkalien und den meisten organischen Mitteln, schwerer in kaltem Eisessig und Benzol, am schwersten in Ligroin. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv carminrot. — Acetylchlorid erzeugt 6-Brom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol. Mit HBr entsteht 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

Bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther, 3.3′-Dibrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzyläther $C_{18}H_{20}O_3Br_2 = O[CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Man löst 10 g 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in 50 ccm Aceton und tröpfelt 50 ccm Wasser zu der siedenden Lösung (AU., E., *A.* **302**, 122). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Schwer löslich in heißem Äther, Ligroin und Petroläther, löslich in Eisessig, Essigester und Benzol, leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton. — Konz. Schwefelsäure färbt carminrot.

6-Brom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man kocht 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol einige Minuten mit 1 Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat in Eisessiglösung (AU., E., *A.* **302**, 125). Beim Kochen des Methyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amins mit Eisessig (AU., KIPKE, *A.* **344**, 200). — Nadeln (aus Eisessig). F: 65° (AU., E.). An der Luft porzellanartig werdend (AU., E.). Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in organischen Mitteln (AU., E.). — Gibt mit HCl in methylalkoholischer Lösung 2¹-Chlor-6-brom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., E.).

Bis-[3-brom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther, 3.3′-Dibrom-4.4′-diacetoxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzyläther $C_{22}H_{24}O_5Br_2 = O[CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen des Bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äthers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (AU., E., *A.* **302**, 124). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol.

6-Brom-5.2¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man läßt 6-Brom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (s. o.) mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 1—2 Stdn. gelinde sieden (AU., E., *A.* **302**, 126). Beim Kochen von Methyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin,

von Benzyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin, von N-[3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin und von Diisoamyl-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, KIPKE, *A.* **344**, 201, 202, 203, 204). — Prismen (aus Petroläther). F: 83—84°; leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther (AU., ERCKLENTZ).

6-Brom-2¹-acetoxy-5-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{15}H_{19}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutyrat des 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols durch Digerieren mit Silberacetat und Benzol (AU., *B.* **30**, 750; AU., E., *A.* **302**, 130). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°; leicht löslich (AU., E.).

6-Brom-5-acetoxy-2¹-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{15}H_{19}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge isobuttersaurem Silber (AU., *B.* **30**, 750; AU., E., *A.* **302**, 129). — Prismen (aus Petroläther). F: 49—50°; leicht löslich ausgenommen in Wasser und Petroläther (AU., E.).

3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol, eso-Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 2 g 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in 12 ccm Aceton (AUWERS, AVERY, *B.* **26**, 2915). Bei 2-tägigem Stehen von 1 g 3.6-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, gelöst in 10 ccm Natronlauge von 1%, mit 2 ccm Formaldehydlösung von 40% (AU., BAUM, *B.* **29**, 2346). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°; mäßig löslich in siedendem Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Chloroform, Essigester, kochendem Wasser, leicht in Natronlauge (AU., AV.). — Gegen siedende Natronlauge beständig (AU., AV.). Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) (AU., B.). Liefert in alkal. Lösung mit Ferricyankalium eine bei 200—205° schmelzende Verbindung $(C_9H_8OBr_2)_x$ (AU., AV.). Liefert in Methylalkohol mit HCl 2¹-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, mit HBr 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol; diese Reaktionen erfolgen nicht bei der Verwendung von heißem Benzol als Lösungsmittel (AU., B.). Gibt in alkal. Lösung bei der Behandlung mit Natriumamalgam 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (AU., *A.* **356**, 143, vgl. AU., B., *B.* **29**, 2342). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., B.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und Benzol in geschlossenem Rohr während 5 Stdn. auf 100° oder während 2 Stdn. auf 130° entsteht das Carbanilsäurederivat $C_9H_9OBr_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1625); auch bei Verwendung eines größeren Überschusses von Phenylisocyanat (2 Moleküle und mehr) und bei längerem Erhitzen wird nur 1 Mol. Phenylisocyanat angelagert; bei höherer Temperatur (140°) tritt Zersetzung unter Bildung pechartiger Massen ein (AU., AV.).

3.6-Dibrom-2¹-oxy-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit einer 1 At.-Gew. Natrium enthaltenden Natriummethylatlösung und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. CH_3I auf 100° (AU., B., *B.* **29**, 2338). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 144°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Alkalien.

3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit 3 Tln. Methylalkohol (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2904). Beim Kochen des 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (AU., BAUM, *B.* **29**, 2340). — Nädelchen (aus siedendem Ligroin). F: 91°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin, spielend in Alkalien (AU., M.). — Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (AU., M.).

3.6-Dibrom-5.2¹-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, CH_3I und Alkali (AU., B., *B.* **29**, 2339). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 102—103°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (AU., B.). — Wird von Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht verändert (AU., B.). Mit HCl in Eisessig entsteht 2¹-Chlor-3.6-dibrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., REICHEL, *A.* **334**, 302).

3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Alkohol (AU., M., *B.* **28**, 2904). Aus dem Acetat des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols und alkoh. Natronlauge (AU., SHELDON, *A.* **301**, 272). Durch Kochen des 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Alkohol (AU., B., *B.* **29**, 2340). Beim Kochen des Äthyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amins mit absol. Alkohol (AU., KIPKE, *A.* **344**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (AU., SH.).

3.6-Dibrom-2¹-methoxy-5-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B* Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, C_2H_5I und Alkali (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2339). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98². Sehr leicht löslich, außer in Methylalkohol und Ligroin.

3.6-Dibrom-5-methoxy-2¹-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, CH_3I und Alkali (AU., B., *B.* **29**, 2340). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 39—40°. Spielend leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-isoamyloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Isoamyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{14}H_{20}O_2Br_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Isoamylalkohol (STEPHANI, *B.* **34**, 4291). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84,5°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther, 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-dibenzyläther $C_{18}H_{18}O_3Br_4 = O[CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol beim Digerieren in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid oder beim Kochen mit Eisessig (AUWERS, AVERY, *B.* **26**, 2918). Entsteht neben 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol bei allmählichem Eintragen von 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 8 g 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in 30 ccm Eisessig (AU., AV.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkalien.

3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-formyloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-formiat $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = HCO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Natriumformiat in Ameisensäure (STEPHANI, *B.* **34**, 4291). — Nadeln. F: 150—152°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Alkali (ST.). — Wird durch wäßr. Aceton in 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (vgl. AU., *A.* **356**, 133) verwandelt (ST.). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (ST.).

3.6-Dibrom-2¹-oxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 3.6-Dibrom-5.2¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzols in wäßr. Aceton mit genau 1 Mol.-Gew. Natronlauge (AU., SHELDON, *A.* **301**, 277). Aus dem Acetat des 3.6-Dibrom-2¹-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols und feuchtem Ag_2O in acetonisch-wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (AU., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3303). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—122,5² (AU., T., W.). — Wird von siedendem Alkohol oder wäßr. Aceton nicht verändert (AU., T., W.). Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung verwandelt (AU., SH.).

3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3297. — *B.* Neben Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther und 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol beim Kochen von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Essigsäure (AU., AVERY, *B.* **26**, 2919). Bei 1 Minute langem Kochen von 1 Tl. 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig mit ½ Tl. wasserfreiem Natriumacetat (AU., AV.). Bei 5—10 Minuten langem Kochen von 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (AU., AV.). Beim Fällen einer Lösung von 3.6-Dibrom-2¹-amino-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Eisessig mit Wasser (AU., HOF, *B.* **29**, 1112). Beim Kochen des Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amins (AU., KIPKE, *A.* **344**, 207) oder des Äthyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amins (AU., K., *A.* **344**, 209) oder des N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidins mit Eisessig (AU., K., *A.* **344**, 219). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 115² (AU., HOF). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser (AU., AV.). — Wird durch Kochen mit Eisessig nicht verändert (AU., AV.). Läßt man zu der Lösung in siedendem Eisessig Wasser tropfen, so erhält man Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (AU., AV.). Gibt beim Kochen mit wäßr. Aceton quantitativ 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., AV.). Wird durch kalte verd. Natronlauge in 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (vgl. AU., *A.* **356**, 133) übergeführt (AU., AV.).

3.6-Dibrom-2¹-methoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (AU., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3302). — Nadeln (aus Ligroin oder Eisessig).

F: 114—114,5°. — Wird durch HCl in Eisessig bei 150°, in Gegenwart von $ZnCl_2$ schon bei Wasserbadtemperatur, in 2^1-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, durch HBr und HI bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetate des $3.6.2^1$-Tribrom- bezw. 3.6-Dibrom-2^1-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols übergeführt.

3.6-Dibrom-2^1-äthoxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Erhitzen des Acetats des $3.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Alkohol (AUWERS, SHELDON, *A.* **301**, 270). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-äthoxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AU., SH.). — Nädelchen. F: 64—66°. Meist leicht löslich. Unlöslich in Natronlauge.

[3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{20}O_3Br_4 = (CH_3)_3C_6Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des [3.6.-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äthers in siedendem Eisessig mit Zinkstaub (AU., T., W., *B.* **32**, 3330). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. — Wird durch Digestion mit Natriummethylatlösung in 3.6-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-5-oxy-2^1-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol gespalten. Beim Einleiten von HBr in eine siedende essigsaure Lösung des Äthers entstehen 3.6-Dibrom- und $3.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{19}O_3Br_5 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HBr bei 80° auf eine Lösung des [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äthers (s. u.) in Eisessig (AU., T., W., *B.* **32**, 3325; vgl. AU., SH., *A.* **301**, 273). — Nadeln (aus siedendem Eisessig oder Xylol). F: 219—221°; mäßig löslich in heißem Eisessig und Xylol, sehr wenig in Alkohol (AU., T., W.). — Wird durch HBr bei Wasserbadtemperatur oder in siedendem Eisessig in $3.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol übergeführt (AU., T., W.).

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-jodmethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{19}O_3Br_4I = (CH_3)_2(CH_2I)C_6Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HI bei gewöhnlicher Temperatur in eine nicht gekühlte Lösung des [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äthers (s. u.) in Eisessig (AU., T., W., *B.* **32**, 3326). — Nadeln. F: 219—221° (Zers.). Leicht löslich in heißem Xylol und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird durch HI bei Wasserbadtemperatur in 3.6-Dibrom-2^1-jod-5-oxy-1.2.4 trimethyl-benzol, durch HCl in Eisessig bei 150° in 2^1-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol übergeführt.

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-methoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{21}H_{22}O_4Br_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der folgenden Verbindung. — Nadeln (aus Eisessig). F: 202—204°; leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin (AU., T., W., *B.* **32**, 3326).

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{22}H_{24}O_4Br_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Acetat des $3.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung (AU., SHELDON, *A.* **301**, 272; AU., T., W., *B.* **32**, 3324). — Nadeln. F: 175—176° (AU., T., W.). Mäßig löslich in heißem Ligroin, schwer in Alkohol (AU., SH.). — Liefert in Eisessig bei 80° mit HBr [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (AU., T., W.). Über die Einw. eines Gemisches von Eisessig und konz. Schwefelsäure vgl.: AU., T., W. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge den Äthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (AU., SH.).

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-isoamyloxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{25}H_{30}O_4Br_4 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt zu einer Lösung des Acetats des $3.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols in Amylalkohol die äquimolekulare Menge einer $1^0/_0$igen Natriumamylatlösung tropfen und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Ligroin, schwer in Alkohol.

Bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther, 3.6.3′6′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzyläther $C_{22}H_{22}O_5Br_4 = O[CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen des Acetats des 3.6-Dibrom-2^1-jod-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols in Benzol mit Silberoxyd (AU., T., W., *B.* **32**, 3304). Beim Kochen des Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äthers mit Essigsäureanhydrid (AU., AVERY, *B.* **28**, 2919). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 216° (AU., AV.).

[3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-[3.6-dibrom-2.5-dimethyl-4-acetoxymethyl-phenyl]-äther $C_{22}H_{22}O_5Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther und Natriumacetat und Eisessig bezw. Acetanhydrid beim Kochen (Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3331). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. — Liefert bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6.2[1]-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in siedender essigsaurer Lösung durch Natriumacetat oder in siedender Benzollösung durch Silberacetat (Au., Sheldon, *A.* **301**, 274; vgl. Au., *B.* **30**, 745). Beim Kochen des 3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (Au., Sh., *A.* **301**, 274; vgl. Au., *B.* **30**, 745). Beim Kochen der bei der Umsetzung von 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Ammoniak oder organischen Basen entstehenden Verbindungen, wie Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin, Diäthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin, Tris-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin, N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid (Au., Kipke, *A.* **344**, 206, 208, 209, 211, 215, 217, 216, 219). — Nadeln. F: 105—106°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Alkohol, Äther und Ligroin (Au., Sh.). — Gibt in Eisessig mit Brom im Sonnenlicht Dibrom-p-xylochinon, im gewöhnlichen Tageslicht das Acetat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Au., Sh.). Diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von HBr auf die konz. essigsaure Lösung des Diacetats bei gewöhnlicher Temperatur (Au., Sh.). 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol wird beim Erwärmen mit einem Überschuß von alkoh. Natronlauge glatt zu 3.6-Dibrom-5.2[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol verseift (Au., Sh.). Wird bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in heißer alkoh. Lösung in 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (vgl. Au., *A.* **356**, 133) übergeführt (Au., Sh.).

3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-isobutyrat $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. isobuttersaurem Kalium, gelöst in Isobuttersäure, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in 2 Tln. Isobuttersäure (Au., Baum, *B.* **29**, 2347). — Schüppchen (aus Ligroin). F: 103—105°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Au., B.). — Alkalien erzeugen 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (Au., B.; Au., *A.* **356**, 133).

3.6-Dibrom-2[1]-äthoxy-5-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{15}H_{20}O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben dem [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther durch Einw. von Natriumäthylat auf das Isobutyrat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Au., Traun, Welde, *B.* **32**, 3326). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 74—75°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{22}H_{23}O_3Br_5 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (s. u.), gelöst in Eisessig, durch HBr bei 50° (Au., T., W., *B.* **32**, 3326). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 192—193°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in heißem Eisessig.

[3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-isobutyryloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{24}H_{28}O_4Br_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 3.6-Dibrom-2[1]-äthoxy-5-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol aus dem Isobutyrat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol (Au., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

3.6-Dibrom-2[1]-acetoxy-5-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{15}H_{18}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutyrat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Silberacetat in Benzol (Au., Sheldon, *A.* **301**, 261). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90—91°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

3.6-Dibrom-5-acetoxy-2[1]-isobutyryloxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{15}H_{18}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols in Benzol und der äquimolekularen Menge isobuttersaurem Silber (Au., Sh., *A.* **301**, 279). — Krystalle (aus Ligroin). F: 79—80°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

Salpetersäureester des 3.6-Dibrom-2¹-oxy-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzols, [3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-nitrat $C_{11}H_{11}O_5NBr_2 = O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols durch Erwärmen mit $AgNO_3$ in wasserfreiem Aceton (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4272). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Ist gegen wäßr. Alkali auch in der Hitze beständig. Methylalkoholisches Natriummethylat erzeugt den Methyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther.

3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-4-oxy-5-methyl-2-brommethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2Br) \cdot OH$. *B.* Aus 3.6.1¹.2¹-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Kochen (AU., EBNER, *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Ligroin, schwierig in Methylalkohol. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zum 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol reduziert.

Bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid, 3.3′-Dibrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzylsulfid $C_{18}H_{20}O_2Br_2S = [HO \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Schütteln mit wäßr. Schwefelkaliumlösung und Ausfällen mit CO_2 (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 124). — Nadeln (aus Benzol). F: 152°. Leicht löslich in Aceton, sonst schwer löslich.

3.6-Dibrom-5-methoxy-2¹-sulfhydryl-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylmercaptan $C_{10}H_{12}OBr_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischem Natriummethylat auf 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid (s. u.) (AU., SCHUMANN, *B.* **34**, 4278). — Nadeln (aus Eisessig). F: 94—95°. Leicht löslich. — Bei der Einw. von Brom in Äther entsteht Bis-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-disulfid.

Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid, 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzylsulfid $C_{18}H_{18}O_2Br_4S = [HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Beim Schütteln von 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit wäßr. Na_2S-Lösung (AU., BAUM, *B.* **29**, 2346). Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge oder alkoh. Natriummethylat oder Natriumsulfid auf 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid (S. 939) (AU., SCHUMANN, *B.* **34**, 4274). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 245°; fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich (AU., B.). — Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) (AU., B.).

Bis-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid, 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-dimethoxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzylsulfid $C_{20}H_{22}O_2Br_4S = [CH_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus dem Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid mit KOH, Methylalkohol und CH_3I bei 100° unter Druck (AU., BAUM, *B.* **29**, 2347). Aus dem 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylmercaptan (s. o.), Natriumäthylat und 3.6.2¹-Tribrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., SCH., *B.* **34**, 4279). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 188° bis 189° (AU., SCH.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (AU., B.).

Bis-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid, 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-dibenzylsulfid $C_{22}H_{22}O_4Br_4S = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AU., SCH., *B.* **34**, 4277). — Nadeln (aus Toluol). F: 232—233°.

Thiocyansäure-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-ester, 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-rhodan-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid $C_{10}H_9ONBr_2S = HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Man erhitzt 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Aceton mit Rhodankalium (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4276). — Nadeln. F: 112—113°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (AU., SCH.). — Wird von wäßr. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelöst und geht dabei in das 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan (vgl. AU., *A.* **356**, 133) über (AU., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit Methylalkohol oder mit konz. Natriummethylatlösung auf dem Wasserbade 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., SCH.).

3.6-Dibrom-5-methoxy-2¹-rhodan-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid $C_{11}H_{11}ONBr_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von 3.6.2¹-Tribrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Rhodankalium in Alkohol (AU., SCH., *B.* **34**, 4278). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in warmem Alkohol, Eisessig und Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Äther. — Ist gegen wäßr. Alkali auch in der Hitze beständig. Alkoh. Natriummethylat erzeugt nebeneinander das Bis-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-disulfid und das 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylmercaptan.

3.6-Dibrom-5-acetoxy-2[1]-rhodan-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid $C_{12}H_{11}O_2NBr_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Man kocht das Acetat des 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Rhodankalium in Alkohol (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4276). — Blättchen. F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, schwer in Ligroin, Äther. — Wird von wäßr. Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen. Alkoh. Natronlauge oder Natriummethylat erzeugt das Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid. Auch Natriumsulfid in heißer alkoh. Lösung erzeugt diese Verbindung.

Bis-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-disulfid, 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-dibenzyldisulfid $C_{20}H_{22}O_2Br_4S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2]_2S_2$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischem Natriummethylat auf 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylrhodanid (AU., SCH., *B.* **34**, 4278). Aus dem 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylmercaptan und Brom in Äther (AU., SCH.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 187—188°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Eisessig, sehr wenig in Petroläther. – Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig entsteht das 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylmercaptan.

26. ***5.4[1]-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzylalkohol, o-Oxypseudocumylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 8 g 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol in 60 ccm 5%iger Natronlauge durch Einw. von 6 ccm 40%iger Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, DE ROVAART, *A.* **302**, 105; AU., ANSELMINO, *B.* **35**, 137 Anm.). — Blättchen und Nadeln (aus Xylol). F: 116° (AU., AN.). In der Kälte meist schwer löslich, in der Hitze leicht löslich in Eisessig, Essigester und Xylol (AU., DE R.).

6-Brom-5.4[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{13}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-[3-Brom-2-oxy-4.5-dimethyl-benzyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid (AU., KIPKE, *A.* **344**, 196). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3.6-Dibrom-5-oxy-4[1]-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[2.5-dibrom-6-oxy-3.4-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des 3.6.4[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (ANSELMINO, *B.* **35**, 797). — Blättchen (aus Petroläther). F: 43°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

3.6-Dibrom-5-oxy-4[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, [2.5-Dibrom-6-oxy-3.4-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine heiße essigsaure Lösung des 3.6.4[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit wenig Zinkstaub und fällt mit Wasser aus (AN., *B.* **35**, 798). — Prismen (aus Ligroin). F: 116°. Zersetzt sich mit Alkalien unter Gelbfärbung.

27. ***2[1].4[1]-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_3(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 2[1].4[1]-Dibrom-1.2.4-trimethyl-benzol mit Sodalösung (HJELT, GADD, *B.* **19**, 867). — F: 77,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Wird von Chromsäuregemisch in 4-Methyl-isophthalsäure übergeführt.

28. ***2.4-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4-Dioxy-mesitylen, Mesorcin*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H(OH)_2$. *B.* Man diazotiert salzsaures 2-Oxy-4-amino-mesitylen in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und kocht die Lösung (KNECHT, *A.* **215**, 100). — Sublimiert in Blättchen. F: 149—150°; Kp: 274,5—275,5° (korr.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid unter vorübergehender Grünfärbung einen grauen Niederschlag. — Destilliert man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so geht 3-Oxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4) über. Die wäßr. Mesorcinlösung reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_3C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 2.4-Dioxy-mesitylens mit Essigsäureanhydrid (KN., *A.* **215**, 102). — Tafeln (aus Alkohol). F: 63°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 305° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

29. ***2.1[1]-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol, o-Oxy-mesitylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol mit 40%iger Formaldehydlösung und frisch gelöschtem Kalk, der in Wasser aufgeschlämmt ist, auf 50° (MANASSE, *B.* **35**, 3844; vgl. AUWERS, *B.* **40**, 2526). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 57—58° (M.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (FRIES, KANN, *A.* **353**, 352). Gibt in Eisessig mit $NaNO_2$ als Hauptprodukt das 5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol neben dem 4 oder 6-Nitro-2.1 -dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol (S. 940) (F., K.). Mit HCl in Benzol entsteht 1[1]-Chlor-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol (F., K.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine unbeständige königsblaue Färbung (M.).

4.6-Dibrom-2.1¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 4.6-Dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol mit wäßr. Aceton (FRIES, KANN, *A.* **353**, 343). — Nadeln (aus Benzin). F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Benzin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Ist gegen wäßr. Alkalien beständig. Liefert in Eisessig mit $NaNO_2$ das 2.6-Dibrom-5-nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol.

4.6-Dibrom-2-oxy-1¹-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Methyl-[4.6-dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (FRIES, KANN, *A.* **353**, 343). — Nädelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 66°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4.6-Dibrom-2-oxy-1¹-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, [4.6-Dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit Eisessig und Natriumacetat (AUWERS, *A.* **344**, 278; FRIES, KANN, *A.* **353**, 344). — Krystallpulver (aus verd. Methylalkohol); Krystallwarzen (aus Benzin). F: 96—97° (A.), 98—99° (F., K.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Benzin (F., K.), schwer in Ligroin und Petroläther (A.).

4.6-Dibrom-2.1¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, KANN, *A.* **353**, 345). Beim Kochen des N-[4.6-Dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidins mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SCHRENK, *A.* **344**, 254). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 98—99° (A., SCH.; A., *A.* **344**, 279), 99—100° (F., K.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Benzin und Petroläther (F., K.).

4 oder 6-Nitro-2.1¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 4 oder 6-Nitro-2-oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Neben 5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol aus 2.1¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol in 15 Tln. Eisessig mit einem Überschuß von Natriumnitrit (FRIES, KANN, *A.* **353**, 355). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Benzin). F: 97°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

4 oder 6-Nitro-2.1¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{13}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 4 oder 6-Nitro-2.1¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, KANN, *A.* **353**, 355). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 74°.

30. ***2.5¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol, p-Oxy-mesitylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Mesitol mit Sulfomonopersäure neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **36**, 2033). Aus 2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol und Formaldehyd in alkal. Lösung (B.). — Nadeln F: 104,5—105°. Ziemlich leicht flüchtig mit überhitztem Dampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Benzol, heißem Chloroform, heißem Wasser, schwer in Ligroin, Petroläther. — $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung schwach grünlichblau, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Gelb um und es destilliert 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) aus der Flüssigkeit.

4.6-Dibrom-2.5¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol, $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus seinem Diacetylderivat (S. 942) mittels alkoh. Kalilauge (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 94). Neben Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther durch Erhitzen von 4 g 3.5.4¹-Tribrom-mesitol in 24 ccm Aceton zum Sieden und Zutropfen von 20 ccm Wasser (AU., AL.). Aus 4.6-Dibrom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (AU., TRAUN, *B.* **32**, 3315). — Krystalle (aus Xylol). F: 186° (Aufschäumen) (AU., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig, sonst schwer löslich (AU., AL.). — Geht beim Erhitzen auf 160—170° unter Wasserverlust in Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther über (AU., AL.; AU., T.). Wird durch HBr in Eisessig bei Wasserbadtemperatur in 3.5.4 -Tribrom-mesitol zurückverwandelt (AU., AL.).

4.6-Dibrom-2-oxy-5¹-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Methyl-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.4¹-Tribrom-mesitol und überschüssigem Methylalkohol beim Kochen (AU., T., WELDE, *B.* **32**, 3304). — Tafeln (aus Methylalkohol) (AU., T., W.). Monoklin prismatisch (SALOMON, *C.* **1900** I, 713; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 751). F: 142°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Methylalkohol (AU., T., W.).

4.6-Dibrom-2-oxy-5¹-äthoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Äthyl-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.4¹-Tribrom-mesitol durch Kochen mit absol. Alkohol (AU., AL., *A.* **302**, 80). Aus dem Acetat

des 3.5.4[1]-Tribrom-mesitols durch alkoh. Kalilauge (AUWERS, ALLENDORFF). Beim Kochen des Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amins oder des Diäthyl-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amins mit Alkohol (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 232, 238). — Prismen (aus Ligroin). F: 147°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (AU., AL.).

Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther, 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther $C_{18}H_{18}O_3Br_4$ = $O[CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.6.Dibrom-2-5[1]-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol durch 2-stdg. Erhitzen auf 160—170° (AU., T., *B.* **32**, 3316). Neben 4.6-Dibrom-2.5[1]-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol durch Erhitzen des 3.5.4[1]-Tribrom-mesitols mit wäßr. Aceton (AU., AL., *A.* **302**, 94; AU., T., *B.* **32**, 3309). — F: 256° (Bräunung, Aufschäumen); schwer löslich in heißem Eisessig, spurenweise löslich in allen anderen organischen Lösungsmitteln (AU., T., *B.* **32**, 3316).

Bis-[2.6-dibrom-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther, 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther $C_{20}H_{22}O_3Br_4$ = $O[CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther durch Digestion mit Methyljodid und Natriummethylat (AU., T., *B.* **32**, 3317). — Nädelchen (aus Ligroin oder absol. Alkohol + Benzol). F: 205—206°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

4.6-Dibrom-5[1]-oxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.6-Dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-5[1]-jod-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol und feuchtem Ag_2O in acetonisch-wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (AU., T., W., *B.* **32**, 3305). — Nädelchen (aus Ligroin + wenig Aceton). F: 128°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Wird durch Bromwasserstoff in kaltem Eisessig in 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol übergeführt.

4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Natriumacetat in heißer essigsaurer Lösung oder in der Kälte mit Silberacetat und Eisessig (AU., AL., *A.* **302**, 84). Bei der Einw. von Eisessig auf Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin bei gewöhnlicher Temperatur (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 230). — Prismen (aus Ligroin + etwas Benzol). F: 165—166°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, Ligroin und Eisessig (AU., AL.). — Geht mit Natronlauge in 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (vgl. AU., *A.* **356**, 134) über (AU., AL.).

4.6-Dibrom-5[1]-methoxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Methyl-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{12}H_{14}O_3Br_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Täfelchen. F: 109—110° (AU., T., W., *B.* **32**, 3305).

4.6-Dibrom-5[1]-äthoxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Äthyl-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{13}H_{16}O_3Br_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthyl-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther mit Essigsäureanhydrid (AU., AL., *A.* **302**, 81). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{19}O_3Br_5$ = $(CH_3)_2(CH_2Br)C_6Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man leitet in eine Mischung von 1 g [3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther (s. u.) und 80 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur HBr, bis die Flüssigkeit stark raucht, und erwärmt dann etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade (AU., T., W., *B.* **32**, 3325). — Nadeln (aus Xylol). F: 254—255°.

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-methoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{21}H_{22}O_4Br_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Digestion des 4.6.5[1]-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit der äquimolekularen Menge Natriummethylat in absol.-methylalkoholischer Lösung (AU., T., W., *B.* **32**, 3326). Aus dem 4.6-Dibrom-2-oxy-5[1]-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (S. 940) und dem 4.6.5[1]-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Gegenwart von Natriummethylat (AU., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220—221°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{22}H_{24}O_4Br_4$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Digestion äquimolekularer Mengen von 4.6.5[1]-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol und Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lösung (AU., AL., *A.* **302**, 92; AU., T., W., *B.* **32**, 3324). — F: 217—218° (AU., AL.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin (AU., T., W.). — Gibt, in Eisessig mit HBr zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade behandelt, den [3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther (AU., T., W.).

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-isoamyloxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{25}H_{30}O_4Br_4 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethylbenzols und Natriumamylat in Amylalkohol (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 163—164°.

Bis-[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther, 2.6.2′.6′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-3.5.3′.5′-tetramethyl-dibenzyläther $C_{22}H_{22}O_5Br_4 = O[CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol mit frisch dargestelltem Silberoxyd in benzolischer Lösung (AU., ALLENDORFF, *A.* **302**, 90). Aus Bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther durch Essigsäureanhydrid (AU., T., *B.* **32**, 3316). — Nadeln (aus Ligroin-Benzol). F: 228—229°; leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin (AU., AL.).

4.6-Dibrom-2.5¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-oxy-5¹-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AU., AL., *A.* **302**, 86). Aus dem 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol durch Einw. von Silberacetat in Benzol (AU., AL., *A.* **302**, 86). Aus den bei der Umsetzung des 4.6.5¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit organischen Basen entstehenden Verbindungen, wie Methyl-bis-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin, durch Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 231). — Nadeln (aus Eisessig). F: 159—160°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Essigsäure (AU., AL.). — Wird in Eisessig durch HBr zunächst in 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol und dann in 4.6.5¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol übergeführt (AU., AL.). Wird durch alkoh. Kalilauge zu 4.6-Dibrom-2.5¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol verseift (AU., AL.).

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-isobutyryloxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{24}H_{28}O_4Br_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf 4.6.5¹-Tribrom-2-isobutyryloxy-1.3.5-trimethyl-benzol in absol.-alkoh. Lösung (AU., T., W., *B.* **32**, 3328). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 182—183°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

Salpetersäureester des 4.6-Dibrom-5¹-oxy-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzols, [2.6-Dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-nitrat $C_{11}H_{11}O_5NBr_2 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Digestion des 4.6-Dibrom-5¹-jod-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit $AgNO_3$ (AU., BROICHER, *B.* **34**, 4273 Anm.). — Nadeln. F: 153—154°.

31. ***1¹.3¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. des 1¹.3¹-Dichlor-1.3.5-trimethyl-benzols mit 30 Tln. Wasser und $PbCO_3$ (ROBINET, COLSON, *Bl.* [2] **40**, 110). — Sirup. Kp_{20}: 190°. Siedet nicht unzersetzt bei 280° unter 750 mm Druck. Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in 2 / 2 Tln. Äther.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1¹.3¹-Dichlor-1.3.5-trimethyl-benzol mit Eisessig und Silberacetat (ROBINET, COLSON, *Bl.* [2] **40**, 111). — Flüssig. Kp_{120}: 244°. D^{20}: 1,12.

2(?)-Brom-1¹.3¹-dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_9H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.1¹.3¹(?)-Tribrom-mesitylen mit H_2O und $PbCO_3$ (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 99). — Blättchen (aus Wasser). F: 121°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in 25 bis 30 Tln. kochenden Wassers; schwerer löslich in Äther, viel leichter in Alkohol.

32. ***Verbindungen*** $C_9H_{12}O_2$, welche vielleicht als Dioxytrimethylbenzole aufzufassen sind, s. Bd. I, S. 810.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***3.1¹-Dioxy-1-butyl-benzol, Propyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, α-[3-Oxy-phenyl]-butylalkohol, α-Oxy-α-[3-oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1¹-Oxy-3-methoxy-1-butyl-benzol, Propyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[3-Methoxy-phenyl]-butylalkohol, α-Oxy-α-[3-methoxy-phenyl]-butan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Propylmagnesiumjodid in Äther (KLAGES, *B.* **37**, 3999). — Dickes Öl. Kp_{15}: 151—152°. D_4^{25}: 1,0403.

2. ***4.1¹-Dioxy-1-butyl-benzol, Propyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-phenyl]-butylalkohol, α-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1¹-Oxy-4-äthoxy-1-butyl-benzol, Propyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Äthoxy-phenyl]-butylalkohol, α-Oxy-α-[4-äthoxy-phenyl]-butan $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot$

$C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von p-Butyryl-phenetol mit Natrium und Alkohol; Ausbeute: 60% (KLAGES, *B.* **35**, 2267). — F: ca. 22°. Kp_{23}: 164—166°. D^{10}: 1,003.

3. ***2.1²-Dioxy-1-butyl-benzol, γ-Oxy-a-[2-oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduzieren von 2-Aceto-cumaron mit Natrium und Alkohol, neben dem Carbinol $C_6H_4<\frac{CH_2}{O}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (STOERMER, SCHÄFFER, *B.* **36**, 2871). — Nadeln (aus Wasser). F: 65°. Kp_{15}: 188—192°. Löslich in heißem Wasser und organischen Solvenzien. Wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 gefällt. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure oder beim Sättigen der alkoh., etwas $ZnCl_2$ enthaltenden Lösung mit HBr in 2-Methyl-chroman (Syst. No. 2366) über.

4. ***1¹.1³-Dioxy-1-butyl-benzol, a-Methyl-a'-phenyl-trimethylenglykol, a.γ-Dioxy-a-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldol (Bd. I, S. 824) und Phenylmagnesiumjodid in Äther (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1115). — Pulver. Sintert bei 60°. Schmilzt unscharf bei 73,5°; Kp_{11}: 162—164°. Leicht löslich in heißem Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, schwer in Wasser.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{10}: 157°; zersetzt sich beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (F., K., *M.* **27**, 1117).

5. ***1¹.1⁴-Dioxy-1-butyl-benzol, a-Phenyl-tetramethylenglykol, a.δ-Dioxy-a-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des γ-Benzoyl-propylalkohols in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 890). Bei der Reduktion von β-Benzoyl-propionaldehyd in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 476). — Bildet nach M., P. in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle (aus Äther) vom Schmelzpunkt 75°, nach B. einen in siedendem Wasser fast unlöslichen Sirup vom Siedepunkt 200°.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus a-Phenyl-tetramethylenglykol und Acetylchlorid (B., *A. ch.* [5] **26**, 477). — Gelbbrauner Sirup, der, in dünnen Schichten getrocknet, blättrig erstarrt. Löslich in $CHCl_3$.

6. ***4.1¹-Dioxy-1-[1¹-metho-propyl]-benzol, Methyl-äthyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.3.5.1¹¹.1¹¹-Pentabrom-4.1¹-diacetoxy-1-[1¹-metho-propyl]-benzol $C_{14}H_{13}O_4Br_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CHBr_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindnng $OC<\frac{CBr:CBr}{CBr:CH}>C:C(CHBr_2)\cdot C_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 214). — Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

2.3.5.6.1¹¹.1¹¹-Hexabrom-4.1¹-diacetoxy-1-[1¹-metho-propyl]-benzol $C_{14}H_{12}O_4Br_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CHBr_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $OC<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C:C(CHBr_2)\cdot C_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid (Z., G., *A.* **362**, 219). — Körnige Krystalle. Erweicht gegen 70° nnd ist erst bei 90° geschmolzen.

7. ***1¹.1¹¹-Dioxy-1-[1¹-metho-propyl]-benzol, a-Äthyl-a-phenyl-äthylenglykol, a.β-Dioxy-β-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylcarbinol und Äthylmagnesiumjodid in Äther (STOERMER, *B.* **39**, 2299). — Nadeln. F: 56°. Kp_{20}: 158—161°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser, schwer in Petroläther.

8. ***1¹.1²-Dioxy-1-[1²-metho-propyl]-benzol, a.a-Dimethyl-a'-phenyl-äthylenglykol, a.β-Dioxy-β-methyl-a-phenyl-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Mandelsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 247). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 63°. Kp: 260°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Lagert sich beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure in Dimethyl-phenyl-acetaldehyd um.

1²-Oxy-1¹-methoxy-1-[1²-metho-propyl]-benzol, a.a-Dimethyl-a'-phenyl-äthylenglykol-a'-methyläther, β-Oxy-a-methoxy-β-methyl-a-phenyl-propan $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Methyläthermandelsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 249). — Flüssig. Kp: 226° (geringe Zers.); siedet unter 19 mm Druck zwischen 117° und 122°; D^0: 1.0323 (T., D.). — Wird durch halbstündiges Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure unter Verseifung und Umlagerung in Dimethyl-phenyl-acetaldehyd verwandelt (T., *C. r.* **146**, 31; T., D.).

9. ***1¹.1³-Dioxy-1-[1¹-metho-propyl]-benzol, β-Methyl-α-phenyl-trimethylenglykol, α.γ-Dioxy-β-methyl-α-phenyl-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-propionaldehyd (Syst. No. 748) durch Aluminiumamalgam (HACKHOFER, *M.* **22**, 97). — Kp_{14}: 171°; Kp: 280°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° Benzaldehyd und α-Methyl-β-phenyl-propionaldehyd.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Siedet unter 13 mm Druck zwischen 180° und 185°; Kp: 287—290° (H., *M.* **22**, 98).

10. ***3.6-Dioxy-1-methyl-2-propyl-benzol, 2-Methyl-3-propyl-hydrochinon*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4.5-Dibrom-3.6-dioxy-1-methyl-2-propyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 5.6-Dibrom-2-methyl-3-propyl-benzochinons-(1.4) mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] **43**, 577). — Nädelchen. F: 131°. Sublimierbar.

11. ***5.2¹-Dioxy-1-methyl-2-propyl-benzol, α-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2¹-Oxy-5-methoxy-1-methyl-2-propyl-benzol, α-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 5-Methoxy-1-methyl-2-propionyl-benzols mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3993). — Brennend süß schmeckendes Öl. Kp_{13}: 149—151°. D_4^{18}: 1,0478.

12. ***2.5-Dioxy-1-methyl-3-propyl-benzol, 2-Methyl-6-propyl-hydrochinon*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4.6-Dibrom-2.5-dioxy-1-methyl-3-propyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-methyl-6-propyl-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] **43**, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser.

13. ***4.3¹-Dioxy-1-methyl-3-propyl-benzol, α-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3¹-Oxy-4-methoxy-1-methyl-3-propyl-benzol, α-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-1-methyl-3-propionyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3995). — Öl. Kp_{22}: 153—154°.

14. ***6.3¹-Dioxy-1-methyl-3-propyl-benzol, α-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3¹-Oxy-6-methoxy-1-methyl-3-propyl-benzol, α-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Methoxy-1-methyl-3-propionyl-benzol mit Natrium und Alkohol (KLAGES, *B.* **37**, 3991). — Dickes Öl. Kp_{22}: 160°. D_4^{15}: 1,0419.

15. ***2.5-Dioxy-1-methyl-4-propyl-benzol, 2-Methyl-5-propyl-hydrochinon*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 2-Methyl-5-propyl-benzochinons-(1.4) (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 980). — Platten. F: 138°.

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1-methyl-4-propyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 3.6-Dibrom-2-methyl-5-propyl-benzochinons-(1.4) mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] **43**, 580). — Nadeln. F: 138° bis 139°.

16. ***1¹.2¹-Dioxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxymethyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-oxymethyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man setzt Phthalid mit einem Überschuß von Methylmagnesiumbromid um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). — Rhomben

(aus Äther). F: 63—64°. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 1.1-Dimethylphthalan $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CH_2}>O$.

17. ***4.3¹-Dioxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dimethyl-cumarin mit Natronlauge und Zinkstaub, neben anderen Produkten (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 45). — Stäbchen (aus Benzin). F: 82°. — Geht leicht in 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol über.

18. ***2.5-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Thymohydrochinon, Hydrothymochinon*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im äther. Öl des Holzes von Callitris quadrivalvis Vent. (Thuja articulata Desf.) (GRIMAL, *C. r.* **139**, 927). In geringer Menge im algerischen Bitterfenchelöl (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 995). Im Öl von Monarda fistulosa (BRANDEL, KREMERS; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007). Als Dimethyläther im Ayapanaöl (äther. Öl von Eupatorium triplinerve Vahl) (SEMMLER, *B.* **41**, 510). Als Dimethyläther in dem äther. Öl aus der Wurzel von Arnica montana (SIGEL, *A.* **170**, 363). — *B.* Bei der Reduktion von Thymochinon in wäßr. Suspension mit SO_2 (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 54; vgl. LALLEMAND, *A.* **101**, 121; **102**, 121). Durch Reduktion von Thymochinon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**. 89). — Prismen. F: 139,5° (CA.), 140° (SA., M.; KREMERS, WAKEMAN, *C.* **1910** I, 24), 143° (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 96). Kp: 290° (LA., *A.* 102, 121). Sublimiert unzersetzt (CA.). Unlöslich in Hexan und Benzol (KR., W.), sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in Alkohol und Äther (CA.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1308,1 Cal., bei konstantem Druck: 1308,6 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 873; *A. ch.* [7] **21**, 479). — Geht durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$, Salpetersäure) in Thymochinon über, wobei als Zwischenprodukt das entsprechende Chinhydron entsteht (LA., *A.* **101**, 121; CA.). Führt man das Thymohydrochinon durch Erhitzen mit $POCl_3$ und durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser und K_2CO_3 in das Tetrakaliumsalz seines Diphosphorsäureesters über, oxydiert das Salz in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ in der Wärme und verseift das Oxydationsprodukt durch Kochen mit verd. Schwefelsäure, so erhält man die 2.5-Dioxy-terephthalsäure (Syst. No. 1163) (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **20**, 2393). — Farbenreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *G.* **35** II, 432. Nachweis durch Überführung in das entsprechende Chinhydron: LIEBERMANN, *B.* **18**, 3196 Anm.

Dimethyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* s. oben bei Thymohydrochinon. — *B.* Durch Methylierung von Thymohydrochinon in methylalkoholischer Natriummethylatlösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 35). — Flüssig. Kp: 248—250° (R.); Kp_{12}: 118° (SEMMLER, *B.* **41**, 510). D^{22}: 0,998 (R.); D^{20}: 0,9913 (S.). n_D: 1,51339 (S.). — Ist gegen $KMnO_4$ auch bei 100° beständig (S.).

6-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{10}H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **22**. 3265. — *B.* Beim Eintragen von Thymochinon in eine bei 0° gesättigte Salzsäure unter Kühlung (SCHNITER, *B.* **20**, 1317). Beim Behandeln von Dichlorthymochinon mit Zinn und Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 27). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70° (SCH.; W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin (SCH.). — Gibt bei der Destillation mit $FeCl_3$ 3-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) (SCH.).

Diacetat $C_{14}H_{17}O_4Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Thymochinon mit 2 Tln. Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (H. SCHULZ, *B.* **15**, 657). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin.

6-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{10}H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **22**, 3265; MAZZARA, *G.* **19**, 167. — *B.* Aus Thymochinon und HBr (SCHNITER, *B.* **20**, **1318**). Bei der Reduktion von 3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) in wäßr. Suspension mit SO_2 (M., DISCALZO, *G.* **16**. 197). — Nadeln. F: 53° (SCH.). — Gibt bei der Destillation mit $FeCl_3$ 3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) (SCH.; vgl. K.).

6-Brom-2-oxy-5-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{11}H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man trägt 10 g „Thujontribromid"
$CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH_2}{CBr:CBr}>CBr \cdot C_3H_7$ (Syst. No. 817) in die Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol ein und erwärmt 3 Stdn. auf dem Wasserbade (WALLACH, *A.* **286**, 110). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 156—157°. Sublimiert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in Natronlauge.

6-Brom-2.5-dimethoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-5-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol mit Natriummethylat und CH_3I (WALLACH, *A.* **286**, 112). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 42—43°.

6-Brom-2-oxy-5-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(OH)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g „Thujontribromid" (Syst. No. 617) durch eine Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol (W., *A.* **286**, 113). — Krystalle (aus Eisessig + etwas Wasser). F: 144—145°.

6-Brom-5-methoxy-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{13}H_{17}O_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 6-Brom-2-oxy-5-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (W., *A.* **286**, 111). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 63—64°.

6-Brom-2.5-diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{14}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot C_6HBr(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymochinon und Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 657). — Rhomboederartige Krystalle (aus Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Ligroin, leicht in warmem Eisessig.

6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6ClBr(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) und Bromwasserstoffsäure (SCHNITER, *B.* **20**, 1318). Aus 3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) mit HCl (unter Verdrängung der Broms) (SCHNITER, *B.* **20**, 1318; vgl. MAZZARA, *G.* **19**, 167). Durch Reduktion von 3-Chlor-6-brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) mit Hydroxylamin (SCH., *B.* **20**, 1317, 1318). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 63° (SCH.). — Gibt bei der Destillation mit $FeCl_3$ 3-Chlor-6-brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) (SCH.).

3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine äther. Lösung von 6-Brom-2.5-diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. SCHULZ, *B.* **15**, 658). — Rechtwinklige Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 121—122°.

19. ***3.x-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Bis-[oxy-methyl-isopropyl-phenyl]-sulfid $C_{20}H_{26}O_2S = [CH_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CH(CH_3)_2]_2S$. *B.* Beim Vermischen der stark gekühlten Lösungen von Thymol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* **17**, 93). — Krystalle (aus Toluol). F: 152—153° (T., *G.* **17**, 93). — Gibt eine bei 95—96° schmelzende Diacetylverbindung (T., *G.* **19**, 348).

Bis-[oxy-methyl-isopropyl-phenyl]-sulfon $C_{20}H_{26}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CH(CH_3)_2]_2SO_2$. *B.* Beim Verseifen seines Diacetylderivates (s. u.) durch alkoh. Kali (T., *G.* **19**, 348). — Krystalle. F: 213—214°.

Bis-[acetoxy-methyl-isopropyl-phenyl]-sulfon $C_{24}H_{30}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation des Diacetylderivates des Bis-[oxy-methyl-isopropyl-phenyl]-sulfids (s. o.) durch $KMnO_4$ (T., *G.* **19**, 348). — Krystalle. F: 107—108°.

20. ***3.4¹-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylester durch Methylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (HOERING, BAUM, D. R. P. 208962; *C.* **1909** I, 1523). Neben seinem Methoxymethyläther (S. 947) aus dem Methoxymethyläther des 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters durch Methylmagnesiumjodid (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). Beim Kochen von 4.7-Dimethyl-cumarin mit Natronlauge und Zinkstaub (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 40). — Spieße (aus Benzin); Tafeln (aus Äther). F: 62° bis 63° (H., B.), 64° (FR., FI.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in Benzin und Petroläther (FR., FI.). — Geht beim Erhitzen für sich in 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol über (FR., FI.; H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in die Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ (s. u.) umgewandelt (FR., FI.). Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Säuren das dimere 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol $C_{20}H_{24}O_2$ (S. 578) (FR., FI.).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \diagdown \\ \diagdown \quad\quad O \quad\quad \diagup \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Kochen des Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinols mit Jodwasserstoffsäure (FR., FI., *A.* **362**, 41). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°.

4¹-Oxy-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester durch $2^1/_4$ Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 731). — Flüssig.

Kp_{11}: 129—130°. D^0: 1,0448. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, besser noch beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, in 3-Methoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol über.

4¹-Oxy-3-methoxymethoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-methoxymethoxy-4-methyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-methoxymethoxy-4-methyl-phenyl]-propan $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Neben Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol aus dem Methoxymethyläther des 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters durch Methylmagnesiumjodid (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). — Flüssig. Kp_{17}: 153—154,5°. D^{18}: 1,053.

21. ***4¹.4²-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, α-Methyl-α-p-tolyl-äthylenglykol, α.β-Dioxy-β-p-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von α.β-Dibrom-β-p-tolyl-propan mit Wasser und Bariumcarbonat (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 198, 343). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf p-Toluylcarbinol oder dessen Acetat (T., *C. r.* **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 343). — Nadeln. F: 36°. Kp_{15}: 175—180°. — Liefert bei der Einw. von 25%iger Schwefelsäure p-Methyl-hydratropaaldehyd.

22. ***1¹.2¹-Dioxy-1.2-diäthyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus o-Phthalaldehyd und 3½ Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 987). — Gelbes dickes Öl, das in einer Kältemischung zu einer glasigen Masse erstarrt. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. — Gibt beim Destillieren im Vakuum, sowie beim Kochen mit Wasser und wenig Salzsäure 1.3-Dimethyl-phthalan.

23. ***1¹.4¹-Dioxy-1.4-diäthyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine wäßr. Lösung von p-Diacetyl-benzol auf dem Wasserbade unter Einleiten von CO_2 (INGLE, *B.* **27**, 2527). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme Terephthalsäure.

1².4²-Dinitro-1¹.4¹-dioxy-1.4-diäthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2]_2$. *B.* Durch Zerlegen des aus Terephthalsäurealdehyd und Nitromethan in Alkohol mittels methylalkoholischer Kalilauge entstehenden Kaliumsalzes mit Essigsäure (THIELE, *B.* **32**, 1295). — Gelbliches Krystallpulver (aus viel Alkohol). F: 163—168°.

24. ***4.3¹-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzylalkohol*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Pseudocumenol, 40%iger Formaldehydlösung und frisch gelöschtem Kalk, der in Wasser aufgeschlämmt ist, bei 50° (MANASSE, *B.* **35**, 3844; ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 362). — Nadeln (aus Petroläther oder Benzin). F: 91—92° (M.; Z., v. H.). — Gibt beim Kochen mit Wasser und einigen Tropfen Essigsäure (AUWERS, *A.* **356**, 141) oder mit 5%iger Natronlauge (Z., v. H.) 6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-hexamethyl-diphenylmethan. Gibt mit HCl in Benzol 3¹-Chlor-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol; mit HBr entsteht die entsprechende Bromverbindung (Z., v. H.). Wird in wäßr.-alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ blau, in absol.-alkoh. Lösung blaugrün gefärbt (M.).

4-Oxy-3¹-methoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, Methyl-[6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzyl]-äther $C_{11}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3¹-Chlor-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit 10 Tln. Methylalkohol (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 367). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 44—45°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Oxy-3¹-acetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, [6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3¹-Brom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat (Z., v. H., *A.* **353**, 367). — Nadeln (aus Benzin oder verd. Eisessig). F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Benzin.

4.3¹-Diacetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{14}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.3¹-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (Z., v. H., *A.* **353**, 362). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 50° bis 51,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6-Brom-4.3¹-dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 4-Brom-6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzylalkohol $C_{10}H_{13}O_2Br = HO \cdot C_6Br(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* In kleiner Menge beim Kochen von 6.3¹-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit wäßr. Aceton (Z., v. H., *A.* **353**, 377). — Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Benzin. Löslich in wäßr. Alkalien.

6-Brom-4-oxy-3[1]-methoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, Methyl-[4-brom-6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzyl]-äther $C_{11}H_{15}O_2Br = HO\cdot C_6Br(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.3[1]-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit Methylalkohol (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 374). — Nadeln (aus Benzin). F: 94—94,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Brom-4-oxy-3[1]-acetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, [4-Brom-6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{15}O_3Br = HO\cdot C_6Br(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 6.3 -Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat (Z., v. H., *A.* **353**, 374). — Tafeln (aus Benzol). F: 91—92°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

6-Brom-3[1]-methoxy-4-acetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{13}H_{17}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 6-Brom-4-oxy-3[1]-methoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., v. H., *A.* **353**, 375). — — Nadeln (aus Benzin). F: 63—64°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Brom-4.3[1]-diacetoxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol $C_{14}H_{17}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.3[1]-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., v. H., *A.* **353**, 373). — Nadeln (aus Benzin). F: 88—88,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

25. ***3.6-Dioxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 3.6-Dioxy-durol, Durohydrochinon, Hydrodurochinon*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_4C_6(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion des Durochinons mit Zinkstaub und Eisessig (NEF, *A.* **237**, 6) oder mit Zinkstaub und Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1421) oder mit Phenylhydrazin (OTTO, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2116 Anm.). Bei 6-stdg. Erhitzen von Durochinon mit überschüssigem Anilin auf 220° (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (N.), 210—224° (R., H.), 220° (v. P.). Schwer löslich in Äther (R., H.). — Wird durch $FeCl_3$ oder HNO_3 zu Durochinon oxydiert (N.; v. P.).

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_4C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Durohydrochinons mit Essigsäureanhydrid (R., H., *B.* **29**, 2175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°.

Dipropionat $C_{16}H_{22}O_4 = (CH_3)_4C_6(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138,5—139,5° (R., H., *B.* **29**, 2175).

26. ***1[1].2[1]-Dioxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Verseifen seines Diacetats (s. u.) (KOROZYŃSKI, *B.* **35**, 871). — Schuppen. F: 74°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 980).

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1[1].2[1]-Dibrom-1.2.4.5-tetramethyl-benzol und Kaliumacetat in siedendem Alkohol (K., *B.* **35**, 871). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***1[1].1[5]-Dioxy-1-n-amyl-benzol, a-Phenyl-pentamethylenglykol, a.ε-Dioxy-a-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von δ-Benzoyl-butylalkohol in Wasser mit Natriumamalgam (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 311). — Nadeln (aus kaltem Benzol). Schmilzt gegen 54°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Essigester. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

2. ***2.1[1]-Dioxy-1-[1[1]-ätho-propyl]-benzol, Diäthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-γ-[2-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{11}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Salicylsäuremethylester in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 351). Man gibt zu Natrium, das im Toluol fein verteilt ist, Salicylsäuremethylester und fügt zu dem hierbei erhaltenen, fein verteilten Natriumsalz des Esters eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid unter Kühlung (HOERING, BAUM, D. R. P. 208962; *C.* **1909** I, 1523). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57° (M.), 55,5—56° (H., B.). Kp_{16}: 151—152° (H., B.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Petroläther, fast unlöslich in Wasser (M.). — Geht bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522), sowie bei der Destillation im Vakuum, besser noch durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105—110° (M.) in γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen über.

1[1]-Oxy-2-methoxy-1-[1[1]-ätho-propyl]-benzol, Diäthyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-γ-[2-methoxy-phenyl]-pentan $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.*

Aus 2-Methoxy-benzoesäure-methylester durch Äthylmagnesiumjodid in Äther (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 352). — Flüssig. Kp_{18}: 142°. D_0^0: 1,006; D_{15}^{18}: 0,951. n_D^{17}: 1,51673.

1¹-Oxy-2-methoxymethoxy-1-[1¹-äthо-propyl]-benzol, Diäthyl-[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-γ-[2-methoxymethoxy-phenyl]-pentan $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Methoxymethyläther des Salicylsäuremethylesters durch Äthylmagnesiumjodid in Äther (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521). — Kp_{13}: 145—146°; D^{18}: 1,059. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbade γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen.

3. ***1¹.1³-Dioxy-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, β.β-Dimethyl-α-phenyl-trimethylenglykol, α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-phenyl-propan*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LIEBEN, *M.* 17, 69. — *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 390). Aus Form-isobutyraldol (Bd. I, S. 833) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1106). — *Darst.* Ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd im Verhältnis 2 : 1 Mol.-Gew. wird in Kältemischung tropfenweise mit der berechneten Menge einer 7%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol versetzt (REIK, *M.* **18**, 599). — Krystalle (aus Benzol). F: 81—82° (S., Fo.). Kp: 286—287° (S., Fo.); Kp_{20}: 178—183° (FR., K.); Kp_{14}: 177° (R.). — Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ neben Essigsäure und Benzoesäure Isopropyl-phenyl-keton (R.). Gibt beim Erwärmen mit 14%iger Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf das 1-[1²-Metho-propen-(1¹)-yl]-benzol (Bd. V, S. 489) und die Verbindung $H_2C<\overset{O \cdot CH(C_6H_5)}{\underset{O\text{———}CH_2}{}}>C<\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}$ (Syst. No. 2672) (R.).

Diacetat $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des β.β-Dimethyl-α-phenyl-trimethylenglykols mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200° (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 390). — Krystalle. F: 55°. Kp: 295—297°.

2-Nitro-1¹.1³-dioxy-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol (?), β.β-Dimethyl-α-[2-nitro-phenyl]-trimethylenglykol (?), α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-nitro-phenyl]-propan (?) $C_{11}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (?). *B.* Aus Isobutyraldehyd und o-Nitrobenzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1107). — Gelbliche Krystalle. F: 75°.

4. ***5.2¹-Dioxy-1.2-dimethyl-4-isopropyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzylalkohol, p-Thymotinalkohol*** $C_{11}H_{16}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thymol, 1 Mol.-Gew. Formaldehydlösung (von 40%) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2412; **35**, 3846; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). Beim Behandeln von p-Thymotinaldehyd $CH_3 \cdot C_6H_2(C_3H_7)(OH) \cdot CHO$ mit Natriumamalgam (KOBEK, *B.* **16**, 2098). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° bis 121° (M., *B.* **27**, 2412). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Wasser (K.). Unlöslich in Sodalösung (K.). — Einw. von Piperidin in Gegenwart von Formaldehyd: HILDEBRANDT, *B.* **37**, 4457; *H.* **43**, 252. — p-Thymotinalkohol liefert beim Durchgang durch den Tierkörper eine Glykuronsäureverbindung, die als Dichlorderivat (s. u.) isoliert wurde (H.). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure purpurrot (M., *B.* **27**, 2412). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine gelbgrüne, in wäßr. Lösung eine schwach bläulichgrüne Färbung (M., *B.* **27**, 2412).

Verbindung $C_{17}H_{18}O_8Cl_2$ (Dichlorthymotinsäure-glykuronsäure-anhydrid?, s. nebenstehende Formel). *B.* Man verfüttert p-Thymotinalkohol an Kaninchen und behandelt den Harn dieser Tiere mit unterchlorigsaurem Natrium und Salzsäure (HILDEBRANDT, *B.* **37**, 4456; *H.* **43**, 262). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

$$\begin{array}{l} O\text{—}CO\text{—}C{<}\overset{CCl \cdot C(CH_3)}{\underset{C(C_3H_7):CCl}{}}{>}C\text{—}O \\ OC \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH^{(?)} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\text{└———}O\text{———┘} \end{array}$$

5. ***4.1¹-Dioxy-1.5-dimethyl-2-isopropyl-benzol, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzylalkohol, Carvacrotinalkohol*** $C_{11}H_{16}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrol und Formaldehyd in verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96; MANASSE, *B.* **35**, 3846). — Krystalle (aus Benzol). F: 96—97° (M.), 97° (B. & Co.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe (B. & Co.). Wird durch $FeCl_3$ in wäßr. Lösung grün gefärbt (M.).

6. ***Cyclopentadienylchinit*** (?) $C_{11}H_{16}O_2$ =
$H_2C<\overset{CH_2 \cdot CH(OH)}{\underset{CH(OH) \cdot CH_2}{}}>CH \cdot HC<\overset{CH:CH}{\underset{CH:CH}{}}$ (?) s. bei Benzochinon-(1.4), Syst. No. 671.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. *$1^1.1^3$-Dioxy-1-[1^2-metho-pentyl]-benzol, β-Methyl-α-äthyl-α'-phenyl-trimethylenglykol, α.γ-Dioxy-β-methyl-α-phenyl-pentan* $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionaldol (Bd. I, S. 836) und Phenylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1126). — Dickes Öl, das im Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol zu einer weißen, bei Zimmertemperatur schmelzenden Masse erstarrt. Kp_{14}: 170—173°.

Diacetat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 167—168° (F., K., *M.* **27**, 1126).

2. *$1^1.1^2$-Dioxy-1-[1^2-ätho-butyl]-benzol, α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol, γ-Oxy-γ-[α-oxy-benzyl]-pentan* $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Mandelsäureäthylester und Äthylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127, 1244; *A. ch.* [8] **16**, 251). — F: 89°. Kp_{20}: 163—165°; Kp_{760}: 275—280°. Sehr löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geht unter dem Einfluß von siedender 20%iger Schwefelsäure (unter Umlagerung) z. T. in Diäthylphenylacetaldehyd über.

Diacetat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol und Essigsäureanhydrid (T., D., *A. ch.* [8] **16**, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°.

3. *$1^1.2^1$-Dioxy-1-methyl-2-[2^1-ätho-propyl]-benzol, Diäthyl-[2-oxymethyl-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-γ-[2-oxymethyl-phenyl]-pentan* $C_{12}H_{18}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Phthalid und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). — Viereckige Blättchen (aus Wasser + Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; aus dieser Lösung wird durch Wasser das 1.1-Diäthyl-phthalan $C_{12}H_{16}O$ gefällt.

4. *3.4^1-Dioxy-1-methyl-4-[4^1-ätho-propyl]-benzol, Diäthyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-γ-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-pentan* $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Man läßt auf 1 Mol.-Gew. m-Kresotinsäure-methylester in Äther unter Kühlung eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid einwirken und behandelt den hierbei erhaltenen Niederschlag mit einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid (HOERING, BAUM. D. R. P. 208962; *C.* **1909** I, 1523). — Nadeln. F: 74—74,5°. In Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

5. *$1^1.2^1$-Dioxy-1.2-dipropyl-benzol* $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus o-Phthalaldehyd und $3^1/_2$ Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid in Äther (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 988). — Dickes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser, nicht durch KOH gefällt. — Gibt bei der Destillation im Vakuum 1.3-Diäthyl-phthalan $C_{12}H_{16}O$.

6. *1.1'-Dioxy-2.2'-dimethyl-di-[cyclopenten-(2)-yl-(1)]* $C_{12}H_{18}O_2$ =

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! C(OH) \cdot (HO)C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$$

B. Entsteht neben 1-Methyl-cyclopentanol-(2) beim Behandeln einer äther. Lösung von 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) mit Wasser und Natrium (LOOFT, *B.* **27**, 1539). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 330°.

8. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_2$.

1. *$1^1.2^1$-Dioxy-1-methyl-2-[diisopropylmethyl]-benzol, Diisopropyl-[2-oxymethyl-phenyl]-carbinol, γ-Oxy-β.δ-dimethyl-γ-[2-oxymethyl-phenyl]-pentan* $C_{14}H_{22}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C[CH(CH_3)_2]_2 \cdot OH$. *B.* Aus Phthalid und überschüssigem Isopropylmagnesiumhalogenid (LUDWIG, *B.* **40**, 3064). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°. Schwer löslich in Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. *$4^1.4^3$-Dioxy-1-isopropyl-4-[$4^2.4^2$-dimetho-propyl]-benzol, β.β-Dimethyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-trimethylenglykol, α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-propan* $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Isobutyraldehyd und Cuminol mit 7%iger alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (SCHUBERT, *M.* **24**, 253). — Krystallmasse von bitterm Geschmack. F: 58°. Kp_{13}: 190°; Kp_{22}: 210°. — Wird beim Kochen mit 14%iger Schwefelsäure in 1-Isopropyl-4-[4^2-metho-propen-(1)-yl]-benzol übergeführt, wobei der

abgespaltene Formaldehyd sich mit dem unveränderten Glykol zu der Verbindung $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH<^{C(CH_3)_2\cdot CH_2}_{O\quad\quad CH_2}>O$ (Syst. No. 2672) vereinigt.

Diacetat $C_{18}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. $Kp_{10,5}$: 182° (SCHUBERT, *M.* **24**, 254).

3. ***Di-tert.-butyl-brenzcatechin*** $C_{14}H_{22}O_2 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus Brenzcatechin und tert. Butylchlorid durch $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $FeCl_3$ färbt die Lösungen dunkelgrün.

4. ***Di-tert.-butyl-resorcin vom Schmelzpunkt 116—118°*** $C_{14}H_{22}O_2 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus Resorcin und tert. Butylchlorid mit $AlCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2425). Durch Verseifung des Monobutyläthers (s. u.) mit 5%iger Kalilauge (G., *B.* **32**, 2424; vgl. G., Ж. **34**, 624; *C.* **1902 II**, 1198). — Scheidet sich aus der Lösung in 5%iger Kalilauge durch Salzsäure in Tafeln mit 2 Mol. H_2O aus, die über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. Krystallisiert aus heißem Benzol krystallwasserfrei. F: 116° bis 118°. 1 Tl. löst sich bei 23° in 36,97 Tln. Benzol. Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser und (im Gegensatz zu dem Isomeren vom Schmelzpunkt 119,5°) in CS_2. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure 2.4.6-Trinitroresorcin.

Mono-tert.-butyläther $C_{18}H_{30}O_2 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Resorcin und tert. Butylchlorid durch $FeCl_3$ im Luftstrom (G., *B.* **32**, 2424; Ж. **34**, 624; *C.* **1902 II**, 1198). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 99°.

Diacetat $C_{18}H_{26}O_4 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Di-tert.-butylresorcin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade (G., *B.* **32**, 2425; Ж. **34**, 624; *C.* **1902 II**, 1198). — Krystalle. F: 137—139°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich, auch in kaltem Eisessig.

5. ***Di-tert.-butyl-resorcin vom Schmelzpunkt 119,5°*** $C_{14}H_{22}O_2 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erwärmt 11 g Resorcin und 27 g tert. Butylchlorid mit 2 g sublimiertem Eisenchlorid auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom, befreit das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit Wasser von dem Eisenchlorid, löst den Rückstand in Alkohol, kocht mit Tierkohle und fällt mit Wasser (GUREWITSCH, Ж. **34**, 622; *C.* **1902 II**, 1198). — Schwach bräunliche Plättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 119,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Benzin, Chloroform und CS_2; unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{18}H_{26}O_4 = [(CH_3)_3C]_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem bei 119,5° schmelzenden Di-tert.-butyl-resorcin durch Acetylierung (G., Ж. **34**, 623; *C.* **1902 II**, 1198). — Krystalle. F: 135°. Unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Petroläther, leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Benzin, CS_2.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{26}O_2$.

1. ***Di-tert.-amyl-brenzcatechin*** $C_{16}H_{26}O_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 3 g Brenzcatechin in 30 g Eisessig unter Kühlung 6 ccm konz. Schwefelsäure und dann 6 g käufliches Amylen (Bd. I, S. 214) und überläßt das Gemisch 5 Tage sich selbst (KÖNIGS, MAI, *B.* **25**, 2654; vgl. K., CARL, *B.* **24**, 3894). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 60°; außerordentlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (K., M.). Unlöslich in Natronlauge (K., M.). — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ grün, durch konz. Kalilauge blau gefärbt (K., M.).

2. ***Di-tert.-amyl-resorcin vom Schmelzpunkt 89°*** $C_{16}H_{26}O_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 10 g Resorcin in 100 g Eisessig unter Kühlung 20 ccm konz. Schwefelsäure und dann 20 g käufliches Amylen (Bd. I, S. 214) und läßt das Gemisch einen Tag stehen (KÖNIGS, MAI, *B.* **25**, 2653; vgl. K., CARL, *B.* **24**, 3894). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. Äußerst leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Sodalösung, löslich in wäßr. Natronlauge.

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Di-tert.-amyl-resorcins vom Schmelzpunkt 89° mit Essigsäureanhydrid (K., M., *B.* **25**, 2654). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 89°.

3. ***Di-tert.-amyl-resorcin vom Schmelzpunkt 67°*** $C_{16}H_{26}O_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus Resorcin und tert. Amylchlorid (Bd. I, S. 134) mit $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2426). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 67°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol.

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Di-tert.-amyl-resorcin vom Schmelzpunkt 67°, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2426). — Krystallinisch. F: 87—88°.

4. ***Di-tert.-amyl-hydrochinon*** $C_{16}H_{26}O_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 25 g Hydrochinon in 250 g Eisessig unter Kühlung 50 ccm konz. Schwefelsäure und dann käufliches Amylen (Bd. I, S. 214) und überläßt das Gemisch einen Tag sich selbst (KÖNIGS, MAI, *B.* **25**, 2650; vgl. K., CARL, *B.* **24**, 3894). — Pyramiden (aus Benzol). F: 185°; sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Benzol und Eisessig (K., M.). Unlöslich in wäßr. Natronlauge (K., M.). — Gibt in siedender alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ Di-tert.-amyl-benzochinon (K., M.).

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Di-tert.-amyl-hydrochinons mit Essigsäureanhydrid (K., M., *B.* **25**, 2651). — Vierseitige Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 116°.

5. ***1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl-(1)]*** $C_{16}H_{26}O_2 =$ $H_2C<^{C(CH_3)_2\cdot CH_2}_{CH=\!=\!=CH}>C(OH)\cdot(HO)C<^{CH_2\cdot C(CH_3)_2}_{CH=\!=\!=CH}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) in 90%igem Alkohol mit Zinkstaub, neben anderen Produkten (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 74). — Platten (aus Essigester). F: 148°. Sublimiert unverändert. — Liefert mit Brom eine Verbindung $C_{16}H_{21}OBr_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{21}OBr_3$. *B.* Aus 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl-(1)] mit Brom in Chloroform (C., R., *Soc.* **91**, 76). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 250° (Zers.).

6. ***a.a'-Dimethyl-a.a'-bis-[2-methyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-äthylenglykol, β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[2-methyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-butan*** $C_{16}H_{26}O_2 =$ $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)\\ H_2C-CH_2\end{matrix}>C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$. *B.* Neben einem öligen Produkt $C_{16}H_{24}O$ (?) bei der Einw. von Natriumamalgam auf das 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) (Syst. No. 616) in 50%igem Alkohol (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **57**, 248). — Dickflüssig. Siedet unter 25 mm Druck zwischen 250° und 260°.

10. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{30}O_2$.

1. ***a.a'-Dimethyl-a.a'-bis-[2.4-dimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-äthylenglykol, β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[2.4-dimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-butan*** $C_{18}H_{30}O_2 =$ $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)\\ CH_3\cdot HC-CH_2\end{matrix}>C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2-CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man schichtet eine äther. Lösung von 1.4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) (Syst. No. 616) auf wäßr. Natronlauge und trägt unter Kühlung Natrium ein; als Nebenprodukt entsteht 1.4-Dimethyl-2-[äthylol-(2¹)]-cyclopentan (S. 23) (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 81). — Dickflüssig. Siedet unter 70 mm Druck zwischen 230° und 240°.

2. ***1.1'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyliden-dicyclopentyl-(1.1'), Campherphoronpinakon*** $C_{18}H_{30}O_2 =$ $\begin{matrix}H_2C-CH(CH_3)\\ H_2C-C[:C(CH_3)_2]\end{matrix}>C(OH)-(HO)C<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ C[:C(CH_3)_2]-CH_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Camphorol (S. 51) bei der Reduktion von Campherphoron mit Natrium und wasserhaltigem Äther (KERP, *A.* **290**, 144). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). Sintert bei 135—140°; F: 160—162°. Siedet unter 16 mm Druck zwischen 180° und 200°.

3. ***Nopinonpinakon*** $C_{18}H_{30}O_2 =$ $HC\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\diagdown\\ -C(CH_3)_2\diagdown\\ \diagdown CH_2-CH\diagup\end{matrix}C(OH)-(HO)C\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\diagdown\\ \diagup C(CH_3)_2-\\ \diagdown CH-CH_2\diagup\end{matrix}CH$. *B.* Neben Nopinol bei der Reduktion des Nopinons in feuchter äther. Lösung mit Natrium (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907 II**, 982; *A.* **356**, 238). — Krystalle (aus Äther). F: 106—107°. Kp_{11}: 195—200°.

4. ***Camphenilonpinakon*** $C_{18}H_{30}O_2 =$ $\begin{matrix}H_2C\cdot CH\cdot C(CH_3)_2 & (CH_3)_2C\cdot CH\cdot CH_2\\ |\quad CH_2\quad| & |\quad CH_2\quad|\\ H_2C\cdot CH\cdot C(OH)- & -(HO)C\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}$.

a) Präparat von Jagelki. *B.* Neben Camphenilol (S. 53) durch wiederholte Reduktion des Camphenilons in äther. Lösung mit Natrium (J., *B.* **32**, 1503). — Tafeln. F: 134°. Kp_{11}: 200—202°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

b) Präparat von Moycho, Zienkowski. *B.* Aus Camphenilon (Syst. No. 616) in Äther mit Natrium und Amylformiat (M., Z., *A.* **340**, 54). — Krystallisiert aus Essigester zum Teil in Tafeln, F: 173—173,5°, zum Teil in einer Kombination von rhombischem Prisma und Pyramide, F: 172,5—173°.

5. ***Fenchocamphoronpinakon*** $C_{18}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Fenchocamphorol (S. 53) bei der Reduktion des Dd-Fenchocamphorons (Syst. No. 616) mit Natrium in äther. Lösung (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 288). — Krystalle (aus heißem verd. Alkohol). Erweicht bei 182° und ist bei 192—193° geschmolzen. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

$$\begin{array}{l} H_2C-CH——C(OH)-(HO)C-CH——CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH——CH_2 \qquad H_2C-CH——CH_2 \end{array}.$$

11. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{34}O_2$.

1. ***3.3'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropenyl-dicyclohexyl, Dicarvelol*** $C_{20}H_{34}O_2 = \left[H_2C<\begin{matrix}CH(OH)——CH(CH_3)\\CH[C(:CH_2)\cdot CH_3]\cdot CH_2\end{matrix}>CH-\right]_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Dicarvelon (Syst. No. 672) mit Natrinm in Alkohol (HARRIES, *B.* **32**, 1316; HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1324). — Prismen (aus Benzol). Sintert von 171° ab und ist bei 185° völlig geschmolzen; sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser (H., K.). — Spaltet beim Erwärmen mit P_2O_5 Wasser ab unter Bildung von „Biscarven" (Bd. V, S. 528) und Cymol (?) (H., K.).

2. *α.α'-Dimethyl-α.α'-bis-[2.3.3-trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-äthylenglykol, β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[2.3.3-trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-butan* $C_{20}H_{34}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C-C(CH_3)\\H_2C——CH_2\end{matrix}>C\cdot C(CH_3)(OH)-C(OH)(CH_3)\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)-C(CH_3)_2\\CH_2——CH_2\end{matrix}$. *B.* Neben 1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3^1)]-cyclopenten-(2) (S. 66) durch Reduktion von 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopenten-(2) (Syst. No. 617) mit Natrium und feuchtem Äther (BLANC, *C. r.* **124**, 625; *A. ch.* [7] **18**, 250). — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). F: 120°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Bei der Destillation wird die Verbindung in den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und das Keton $C_{10}H_{16}O$ gespalten.

3. ***Fenchopinakon*** $C_{20}H_{34}O_2$ = Existiert in 2 enantiostereomeren Formen und der zugehörigen dl-Form.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)——(HO)C-C(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \qquad\qquad\quad | \quad CH_2 \quad | \\ H_2C-CH——C(CH_3)_2 \quad (CH_3)_2C-CH——CH_2 \end{array}.$$

a) Rechtsdrehendes Fenchopinakon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man d-Fenchon in Toluollösung bei 110—115° unter Ausschluß des Luftsauerstoffs mit Natrium behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (WALLACH, WIENHAUS, *A.* **369**, 68). — Prismen oder Tafeln (ans Alkohol oder Essigester). F: 97°. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 360—365° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung, unter 13 mm Druck bei 219—220° ohne Zersetzung. $[\alpha]_D^{15}$: +45° (in Essigester, p = 16,8), +32,26° (in Benzol, p = 21,31).

b) Linksdrehendes Fenchopinakon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Aus l-Fenchon, analog der Bildung des rechtsdrehenden Fenchopinakons aus d-Fenchon (WA., WI.). — $[\alpha]_D^{20}$: —44,78° (in Essigester, p = 2,15), —36,70° (in Benzol, p = 2,25).

c) Inaktives Fenchopinakon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Ans gleichen Teilen der optisch aktiven Komponenten in methylalkoholischer Lösung (WA., WI., *A.* **369**, 70). — Krystalle von etwas anderem Habitus als demjenigen der aktiven Komponenten. F: 104—105°.

4. ***Campherpinakon*** $C_{20}H_{34}O_2$ = Ist in 2 enantiostereomeren Formen bekannt.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)-(HO)C-C(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\qquad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH——CH_2 \qquad H_2C-CH——CH_2 \end{array}.$$

a) Linksdrehendes Campherpinakon, [d-Campher]-pinakon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Als Nebenprodukt (ca. 5—6% des Ausgangsmaterials) beim Behandeln von d-Campher in äther. Lösung mit Natrium und darauffolgender Zersetzung durch Wasser (BECKMANN, *B.* **22**, 912; *A.* **292**, 1). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (RAMSAY, *A.* **292**, 3; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 701). F: 157—158° (BE., *A.* **292**, 2). Unlöslich in Wasser; löslich in organischen Mitteln; wenig flüchtig mit Wasserdampf (BE., *A.* **292**, 2). $[\alpha]_D$: —27° 2' (in Benzol, p = 23) (BE., *A.* **292**, 2). — Wird von Natrium in siedender Toluollösung nicht angegriffen (ODDO, *G.* **27** I, 206; *R. A. L.* [5] **6** I, 229). Jodwasserstoff reduziert in äther. Lösung zu [d-Campher]-pinakonan (Bd. V, S. 509, Nr. 7) (BE., *B.* **27**, 2350; *A.* **292**, 21). Erhitzen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure führt zur Bildung von [d-Campher]-pinakonen

(Bd. V, S. 528) und der α-Modifikation des [d-Campher]-pinakonanoläthyläthers (Bd. VI, S. 586) (BE., *B.* **27**, 2348; *A.* **292**, 12, 20). Mit $POCl_3$, Acetylchlorid oder äther. Chlorwasserstoff entsteht Chlor-[d-campher]-pinakonan, mit äther. Bromwasserstoff Brom-[d-campher]-pinakonan (BE., *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 6, 8). Siedendes Essigsäureanhydrid oder Phenylisocyanat wirken nicht ein (BE., *A.* **292**, 4, 5). — Geruch- und geschmacklos (BE., *A.* **292**, 2). Physiologisch indifferent (FLEISCHER, *A.* **292**, 4).

b) Rechtsdrehendes Campherpinakon, [l-Campher]-pinakon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Aus l-Campher, analog der d-Verbindung (BECKMANN, *A.* **292**, 25). — $[\alpha]_D$: $+26^0 31'$ (in Benzol, p = 23,74).

5. ***2.2'-Dioxy-dicamphanyl-(3.3')*, *Diborneol*** $C_{20}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dicamphochinon bezw. dem aus α-Brom-campher mit Natrium in Toluol erhältlichen Gemisch von Dicamphochinon und Dicampher (vgl. ODDO, *G.* **27** I, 161) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (ODDO, *G.* **23** II, 329). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 164—166°.

```
H2C·C(CH3)—CH·OH   HO·HC·C(CH3)—CH2
 |   C(CH3)2  |          |  C(CH3)2  |  .
H2C·CH———CH—————HC·CH——CH2
```

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. 3.4-Dioxy-1-vinyl-benzol, 3.4-Dioxy-styrol, 4-Vinyl-brenzcatechin $C_8H_8O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

a) Monomolekulares (?) Vinylbrenzcatechin $C_8H_8O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus seinem Carbonat $CH_2:CH\cdot C_6H_3<^O_O>CO$ durch vorsichtige Verseifung mit wäßr. Pyridin (PAULY, *B.* **40**, 3491; P., NEUKAM, *B.* **41**, 4153). — Dickes tiefgelbes Öl. Ziemlich schwer löslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich. Mischt sich farblos mit kaltem Pyridin. Wäßr. Alkali löst intensiv gelb. Aus der matt orangeroten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt Wasser einen rosenroten Niederschlag. Wird von rauchender Salzsäure mit rosenroter Farbe gelöst, die beim Verdünnen verschwindet. — Polymerisiert sich leicht; zersetzt sich in der Wärme.

Polymeres (?) Vinylbrenzcatechin $(C_8H_8O_2)_x$. Zur Konstitution vgl. PAULY, *B.* **40**, 3492. — *B.* Beim Erhitzen von Kaffeesäure (3.4-Dioxy-zimtsäure) auf 200° (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 633; *B.* **30**, 1618; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 80). — Bräunliche, amorphe Masse. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in Natronlauge mit grüner, schnell in Braunrot umschlagender Farbe (K.-K.). — Gibt, unter 12 mm auf 138—143° erhitzt, Brenzcatechin (K.-K.). In der wäßr. Lösung erzeugt Bromwasser einen hellbraunen Niederschlag, der von Ammoniak mit tief purpurroter Farbe gelöst wird (K.-K.). LIEBERMANNsches Reagens löst die Verbindung mit tief blutroter Farbe, die nach Zusatz von Ammoniak in Goldgelb übergeht (K.-K.). Verreibt man die Substanz mit kalter konz. Schwefelsäure, so entsteht eine orangefarbene Flüssigkeit, die beim Zusatz einer geringen Menge Wasser an der Berührungsgrenze eine carminrote Zone gibt; beim weiteren Zugeben von Wasser scheidet sich ein carminroter, in Wasser löslicher Niederschlag aus, der von Ammoniak violett, dann gelb gefärbt wird (K.-K.). Mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung entsteht eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat in Violettrot übergeht (K.-K.).

3-Oxy-4-methoxy-styrol, Hesperetol $C_9H_{10}O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Isoferulasäure (Hesperetinsäure) (Syst. No. 1112) (TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 967). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe. Riecht nach Styrol und Guajacol.

3.4-Dimethoxystyrol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation des Alkohols $[CH_3\cdot CH(OH)]^1C_6H_3(O\cdot CH_3)_2^{3.4}$, der aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid erhältlich ist (BARGER, JOWETT, *Soc.* **87**, 972). — Öl. Kp_{10}: 120—125°.

1²-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-vinyl-benzol, ω-Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Vanillin und Nitromethan in Alkohol bei Gegenwart von salzsaurem Methylamin und etwas Soda oder von Äthylamin (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4506). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-1-propenyl-benzol, 2-Propenyl-hydrochinon*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-1-propenyl-benzol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im geschlossenen Rohr auf 175° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (THOMS, *B.* **36**, 858). — Öl. Kp_{14}: 132—135°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Liefert beim Hydrieren mit Natrium in alkoh. Lösung 2.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol.

2. ***3.4-Dioxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *V.* Im Ylang-Ylang-Öl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007). Im äther. Muskatnußöl (POWER, SALWAY, *Soc.* **91**, 2041). — *B.* Aus Vanillin und überschüssigem Äthylmagnesiumjodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 563; *Bl.* [4] **3**, 308). Durch 16—20-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Eugenol mit ca. 12 Tln. KOH und 18 Tln. Amylalkohol auf 140° (TIEMANN, *B.* **24**, 2871; HAARMANN, REIMER, D. R. P. 57808; *Frdl.* **3**, 862). Durch mehrtägiges Erhitzen von Eugenol mit methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 130—140°, neben harzigen Produkten (H., R., D. R. P. 57808; *Frdl.* **3**, 862; vgl. auch EIJKMAN, *B.* **23**, 860 Anm.; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1164; TIE., *B.* **27**, 2580). Aus Eugenol durch 20-stdg. Kochen mit einer 10%igen Lösung von Natrium in Amylalkohol (GASSMANN, *C. r.* **124**, 39). Man erhitzt unter Umrühren 1 Tl. Eugenol mit 4 Tln. Ätzkali auf 220° (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2455). Aus Eugenolphosphorsäure durch Kochen mit alkoh. Alkali oder durch Erhitzen der sauren Alkalisalze auf 160—170° (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 98522; *C.* **1898** II, 950). Beim Glühen von Homoferulasäure $(CH_3 \cdot O)^3C_6H_3(OH)^4 \cdot [CH:C(CH_3) \cdot CO_2H]^1$ mit Kalk (TIE., KRAAZ, *B.* **15**, 2063). — *Darst.* Durch rasches Erhitzen von 1 Tl. Eugenol mit 3—4 Tln. Ätzkali und etwas Wasser auf 220°, Lösen der erkalteten Schmelze in Wasser und Ansäuern (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2455; EIN., D. R. P. 76982; *Frdl.* **3**, 863). Man erhitzt Eugenolkalium im Vakuum oder in indifferentem Gasstrom auf 190° bis 220° und zersetzt die Auflösung des entstandenen Isoeugenolkaliums in Wasser mit Säuren (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 179948; *C.* **1907** I, 434). — Eugenolartig riechendes Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln (TIEMANN, *B.* **24**, 2872). Kp: 261° (unkorr.) (TIE., K.; TIE.); Kp_{760}: 267,5° (korr.); Kp_{100}: 193.5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1227); $Kp_{3,5}$: 111—112° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* I, 503). D_4^4: 1,0994; D_{15}^{15}: 1.0907; D_{25}^{25}: 1,0839 (PE.); D_{15}^{15}: 1,087—1,091 (SCH. & Co.); D^{16}: 1.080 (TIE., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (TIE.). Löslich in 5—6 Vol. 50%igem Alkohol (SCH. & Co.). n_D: 1,5728 (TIE.); n_D^{20}: 1,570—1,576 (SCH. & Co.); n_α^{18}: 1,5617; n_D^{18}: 1,5680; n_β^{18}: 1,5868 (EIJKMAN, *B.* **23**, 862). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1278,1 Cal., bei konstantem Vol. 1276,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1247. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. — Isoeugenol wird durch Ozon in heißem Eisessig (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 121) oder in besserer Ausbeute in einer Suspension in wäßr. Natriumdisulfitlösung (SPURGE, D. R. P. 192565; *C.* **1908** I, 911) zu Vanillin oxydiert. Oxydation zu Vanillin erfolgt auch durch Luft an einer glühenden Platinspirale (TRILLAT, *C. r.* **133**, 822), durch Sauerstoff in Gegenwart von Terpenen (FROGER-DELAPIERRE, D. R. P. 150981; *C.* **1904** I, 1429) oder durch Mangansalze (LANG, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73). Isoeugenol wird in wäßr. oder verd.-alkoh. Lösung durch verd. $FeCl_3$-Lösung, ebenso in wäßr. Lösung durch einen Luftstrom in Gegenwart einer Glycerin-Maceration von Russula delica zu Dehydrodiisoeugenol $C_{20}H_{22}O_4$ (Syst. No. 599) oxydiert (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **147**, 247; *C.* **1908** II, 1101; *Bl.* [4] **3**, 1070, 1073). Isoeugenol wird von sauren Agenzien in Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4$ (s. u.) umgewandelt (TIEMANN, *B.* **24**, 2875). — Durch Kuppelung von Isoeugenol mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung entsteht Benzolazoisoeugenol (Syst. No. 2127) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4135; PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **15** II, 131). — Die alkoh. Lösung von Isoeugenol wird durch Eisenchlorid olivgrün gefärbt (TIE., *B.* **24**, 2872).

Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4 = C_{20}H_{22}O_2(OH)_2$. *B.* Durch Verseifung der Diacetylverbindung, die durch Erwärmen von Isoeugenol mit Acetylchlorid entsteht, mit 5%igem alkoh. Kali (TIEMANN, *B.* **24**, 2875). Durch Einw. von Säure (DENOZZA, *G.* **23** I, 556) oder sauren Agenzien jeder Art (T.; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 70274; *Frdl.* **3**, 869) auf Isoeugenol. — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 100 g Isoeugenol in 200 ccm Alkohol mit 15 ccm rauchender Salzsäure (PUXEDDU, *G.* **39** I, 136). Durch 24-stdg. Einw. von Chlorwasserstoff auf eine gekühlte Lösung von 20 g Isoeugenol in 50 ccm reinem wasserfreiem Äther (FRANCESCONI, PUXEDDU, *G.* **39** I, 205). Eine Lösung von 100 g reinem Isoeugenol in 250 ccm Alkohol setzt man nach Zusatz von 25 ccm rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß

dem direkten Sonnenlicht aus (F., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (D.), 178° (Ch. F. v. H.), 180° (P.), 180—181° (T.; F., P.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (T.). — Entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte sofort (F., P., *G.* **39** I, 210). Einw. von Brom in Chloroform: F., P., *G.* **39** I, 208. — Diisoeugenol ist geruch- und geschmacklos (Ch. F. v. H.).

Diacetat $C_{24}H_{28}O_6 = C_{20}H_{22}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* s. S. 955 bei Diisoeugenol. — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°; ziemlich schwer löslich in Äther, sehr wenig in Wasser (Tiemann, *B.* **24**, 2875).

Dibenzoat $C_{34}H_{32}O_6 = C_{20}H_{22}O_4(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus 1 Vol. Isoeugenol und 2 Vol. Benzoylchlorid bei 120—125° (Tiemann, *B.* **24**, 2874; vgl. Tiemann, Kraaz, *B.* **15**, 2068). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

3-Oxy-4-methoxy-1-propenyl-benzol, Isochavibetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol (Pomeranz, D. R. P. 119253; *C.* **1901** I, 806) oder den analogen Alkoxymethyläthern (P., D. R. P. 123051; *C.* **1901** II, 587) durch Kochen in wäßr.-alkoh. Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure. Aus Isovanillin (Syst. No. 773) und überschüssigem Äthylmagnesiumjodid bei Wasserbadtemperatur (Béhal, Tiffeneau, *Bl.* [4] **3**, 308). — F: 92° (P.), 96° (B., T.). Kp_{19}: 147° (P.). — Der Geruch erinnert an Vanille und Nelken (P.).

3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-veratrol, Isoeugenolmethyläther, Methylisoeugenol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *V.* Im äther. Öl von Asarum arifolium (Miller, *Ar.* **240**, 381). — *B.* Man behandelt 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid (Béhal, Tiffeneau, *Bl.* [4] **3**, 309). Beim Erwärmen von Eugenolmethyläther mit alkoh. Kali (Eijkman, *B.* **23**, 859; Ciamician, Silber, *B.* **23**, 1165; Moureu, *A. ch.* [7] **15**, 121). Aus Isoeugenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Francesconi, Puxeddu, *G.* **39** I, 207; Mannich, *C.* **1909** I, 924). Durch Destillation von α-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propylalkohol unter gewöhnlichem Druck (B., T.). — Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 263° (C., S.), 262—264°; $Kp_{69,5}$: 184,5° (Kolokolow, Ж. **29**, 24; *C.* **1897** I, 917). D^0: 1,0711; D^{22}: 1,0551 (B., T.); $D^{11,5}$: 1,064 (Eijkman, *B.* **23**, 862); $D^{19,1}_{4\ vac}$: 1,0519; $D^{135,6}_{4\ vac}$: 0,9497 (Eij., *R.* **14**, 189). $n_\alpha^{11,5}$: 1,5649; $n_D^{11,5}$: 1,5720; $n_\gamma^{11,5}$: 1,6096 (Eij., *B.* **23**, 862); $n_{\alpha\ vac}^{19,1}$: 1,56171; $n_{\beta\ vac}^{19,1}$: 1,58751; $n_{\alpha\ vac}^{135,6}$: 1,50206; $n_{\beta\ vac}^{135,6}$: 1,52443 (Eij., *R.* **14**, 189). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1448,0 Cal., bei konstantem Vol.: 1448,5 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 415). — Isoeugenolmethyläther liefert bei Belichtung in Gegenwart von Jod den Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzp. 96° (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **18** I, 219; *B.* **42**, 1390). Wird durch Einw. von Chlorwasserstoff in Äther (Székí, *B.* **39**, 2422) oder durch Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure (Francesconi, Puxeddu, *G.* **39** I, 208) zum Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzp. 106° polymerisiert. Chromsäuregemisch erzeugt Veratrumaldehyd und Veratrumsäure (C., S., *B.* **23**, 1165). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 0° entstehen zunächst zwei stereoisomere α.β-Dioxy-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propane (Syst. No. 593) (Kolokolow, Ж. **29**, 23; *C.* **1897** I, 917), die durch weitere Oxydation unter Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure, Veratrumaldehyd (K.), Veratrumsäure und Veratroylameisensäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1432) (C., S., *B.* **23**, 1165; K.) zerfallen. Isoeugenolmethyläther liefert beim Schütteln mit Mercuriacetatlösung ein Gemisch der beiden stereoisomeren α.β-Dioxy-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propane (Balbiano, Paolini, *B.* **36**, 3582; Bernardini, Balbiano, *G.* **36** I, 279), neben geringen Mengen Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton (Be., Ba., *G.* **36** I, 279; Ba., Privatmitt.). Isoeugenolmethyläther wird durch Jod und gelbes Quecksilberoxyd in 3.4-Dimethoxyhydratropaaldehyd $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ übergeführt (Bougault, *A. ch.* [7] **25**, 559). Wird von Natrium und Alkohol zu 3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol reduziert (C., S., *B.* **23**, 1166). Liefert, in Ligroin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung behandelt, das Pseudonitrosit $C_{22}H_{28}O_{10}N_4$ (s. u.) (Malagnini, *G.* **24** II, 19; Wallach, Beschke, *A.* **332**, 335), in Eisessig mit Natriumnitrit ohne Kühlung Methyl-dimethoxyphenyl-furoxan

$(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C$ — $C\cdot CH_3$ über $N\cdot O\cdot N$ $>$ O oder $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C$ — $C\cdot CH_3$ über O $<$ $N\cdot O\cdot N$ (Syst. No. 4638) (Angeli, *B.* **24**, 3998; *G.* **22** II, 337; M., *G.* **24** II, 7).

Verbindung von Isoeugenolmethyläther mit Pikrinsäure $C_{11}H_{14}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 40—45°; zersetzlich (Bruni, Tornani, *R. A. L.* [5] **13** II, 186; *G.* **34** II, 477).

Pseudonitrosit des Isoeugenolmethyläthers $C_{22}H_{28}O_{10}N_4 = \{(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH[CH(NO_2)\cdot CH_3]\}_2N_2O_2$. *B.* Aus Isoeugenolmethyläther in Ligroin mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (Malagnini, *G.* **24** II, 19; Wallach, Beschke, *A.* **332**, 335). — Unbeständiges Pulver. Schmilzt bei 107° unter Zersetzung (M.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (M.). — Liefert bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge Nitroisoeugenolmethyläther $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH_3$ (W., B.).

Nitrosochlorid des Isoeugenolmethyläthers $C_{22}H_{28}O_6N_2Cl_2$. F: 110° (Zers.) (WALLACH, BESCHKE, *A.* **332**, 336).

Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzpunkt 96° $C_{22}H_{28}O_4$. *B.* Aus Isoeugenolmethyläther durch Belichtung in Gegenwart von Jod (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **19** I, 219; *B.* **42**, 1390). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96°.

Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzpunkt 106° $C_{22}H_{28}O_4$. *B.* Durch Behandeln von Isoeugenolmethyläther in Äther mit Chlorwasserstoff (SZÉKI, *B.* **39**, 2422). Durch Erwärmen von Isoeugenolmethyläther mit Alkohol und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade (FRANCESCONI, PUXEDDU, *G.* **39** I, 208). Aus Diisoeugenol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (F., P., *G.* **39** I, 206). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106° (S.; F., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (S.; F., P.), unlöslich in Wasser (F., P.). — Entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte sofort (F., P.). Liefert bei der Einw. von Brom in Äther ein Monobromderivat $C_{22}H_{27}O_4Br$ (F., P.).

Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] $C_{22}H_{27}O_4Br$. *B.* Aus Bis-[isoeugenolmethyläther] und Brom in Äther unter Kühlung (F., P., *G.* **39** I, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Ziemlich löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol.

3-Methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoeugenol, Diäthylsulfat und verd. Natronlauge (PUXEDDU, *G.* **39** I, 134). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 64°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Essigsäure und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei Einw. von Chlorwasserstoff auf seine äther. Lösung Bis-[isoeugenoläthyläther] (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Bis-[isoeugenoläthyläther] $C_{24}H_{32}O_4$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Isoeugenoläthyläther (PUXEDDU, *G.* **39** I, 135). Aus Diisoeugenol mit Diäthylsulfat und Natronlauge oder mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (P.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130° (P.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol (P.), unlöslich in Wasser. — Entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte sofort (FRANCESCONI, PUXEDDU, *G.* **39** I, 210).

3-Methoxy-4-propyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Eugenolpropyläther durch Einw. von KOH in alkoh. Lösung oder aus Isoeugenolkalium und Propylbromid (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 961). — Prismen. F: 53—54°. Kp: 280—281°.

3-Methoxy-4-[2.4-dinitro-phenoxy]-1-propenyl-benzol, Isoeugenol-[2.4-dinitrophenyl]-äther $C_{16}H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Isoeugenol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Kalilauge (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457; Höchster Farbw., D. R. P. 74433; *Frdl.* **3**, 866). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 129—130°. Löslich in Äther und Eisessig.

3-Methoxy-4-[2.4.6-trinitro-phenoxy]-1-propenyl-benzol, Isoeugenolpikryläther $C_{16}H_{13}O_8N_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Isoeugenol, Pikrylchlorid und alkoh. Kalilauge (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2459; Höchster Farbw., D. R. P. 74433; *Frdl.* **3**, 866). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Methoxy-4-benzyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolbenzyläther $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Eugenolbenzyläther mit Alkali (POND, BEERS, *Am. Soc.* **19**, 828; BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 65937; *Frdl.* **3**, 897). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59° (B. & SÖHNE), 48° (P., B.).

4-Oxy-3-methoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. POMERANZ, D. R. P. 123051; *C.* **1901** II, 567. — *B.* Bei 6—8-stündigem Erhitzen von 10 g Isosafrol mit 10 g KOH und 10 ccm Methylalkohol auf 160—170° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1472). — Dickes Öl. Kp_{16}: 173° (C., S.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.4-Diacetoxy-1-propenyl-benzol (C., S.).

4-Oxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Safrol durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150° (POMERANZ, D. R. P. 122701; *C.* **1901** II, 447). — Farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit. Kp_{22}: 172°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün.

4-Methoxy-3-methoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxymethoxy-1-propenyl-benzol mit Methyljodid und alkoh. Kali bei 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1473). — Dickes Öl. Siedet fast unzersetzt bei 285°; Kp_{20}: 184—185°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Isovanillinsäure (C., S.). Liefert mit Säuren in alkoh. Lösung Isochavibetol (POMERANZ, D. R. P. 123051; *C.* **1901** II, 567).

4-Methoxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{14}: 160—162° (POMERANZ, D. R. P. 119253; *C.* **1901** I, 806).

3-Methoxy-4-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenoläthoxymethyläther $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoeugenolnatrium und Chlormethyläthyläther (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{52}: 202° bis 204°.

Methylen-diisoeugenol $C_{21}H_{24}O_4 = [CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2CH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von Methylendieugenol mit Kalilauge (PÉRIGNE, LESAULT & Co., D. R. P. 75264, 76061; *Frdl.* **3**, 898; **4**, 1272). — Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 50—52°. Siedet im Vakuum bei 272—273°.

3.4-Bis-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{15}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol durch Einw. von Chlormethyläthyläther (H., B., D. R. P. 209608; *C.* **1909** I. 1681). — Kp_{10}: 187—191°.

3-Methoxy-4-acetonyloxy-1-propenyl-benzol, 2-Methoxy-4-propenyl-phenoxy-aceton, Isoeugenolacetonyläther $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenol, Chloraceton und alkoh. Kalilauge (EINHORN, HOFE, *B.* **27**, 2465). — Gelbes dickflüssiges Öl. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Destilliert nicht unzersetzt.

3-Methoxy-4-formyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolformiat $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in ein Gemisch aus Isoeugenol, Pyridin und Ameisensäure (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 114). — Kp_{20}: 155—160°.

3-Methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, *B.* **24**, 2873; HAARMANN, REIMER, D. R. P. 57568; *Frdl.* **3**, 864). Durch Behandeln von Isoeugenol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, Acetylchlorid, Natriumacetat, Pyridin oder Zinkchlorid in der Kälte (MERCK, D. R. P. 103581, 109445; *C.* **1899** II, 927; **1900** II, 407). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 79—80° (T.; H., R.). Kp: 282° bis 283° (unkorr.) (T.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1489,0 Cal., bei konstantem Volumen: 1487,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421).

3.4-Diacetoxy-1-propenyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Wurde erhalten bei 6-stündigem Kochen von 22 g 4-Oxy-3-methoxymethyl-1-propenyl-benzol mit 60 g Essigsäureanhydrid und 10 g entwässertem Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1475). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96,5°. Kp: 305—308°. — $KMnO_4$ oxydiert zum Diacetat der Protocatechusäure.

3-Methoxy-4-propionyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolpropionat $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Öl. Kp: 288—292°; Kp_{40}: 181—185° (MERCK, D. R. P. 103581; *C.* **1899** II, 927).

Kohlensäure-methylester-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenolkohlensäure-methylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen Isoeugenol, Chlorameisensäuremethylester und NaOH (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 61848, 99057; *Frdl.* **3**, 853; *C.* **1898** II, 1190). — Kp: 285—287°.

Kohlensäure-äthylester-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenolkohlensäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 338° bis 342° (Ch. F. v. H.).

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenolcarbonat $C_{21}H_{22}O_5 = [CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2CO$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. Isoeugenol (Ch. F. v. H., D. R. P. 61848; *Frdl.* **3**, 853; D. R. P. 99057; *C.* **1898** II, 1190). — F: 112—113°.

2-Methoxy-4-propenyl-phenoxyessigsäure, Isoeugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von 5 g Eugenolglykolsäure mit 5 g Kali, gelöst in 15 g absol. Alkohol, auf 100° (DENOZZA, *G.* **23** I, 553). Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Eugenolglykolsäure mit 2,5 Tln. Kali und 5 Tln. Wasser auf 150° (GASSMANN, KRAFFT, *B.* **28**, 1870; G., *C. r.* **122**, 396). Beim Erhitzen von 40 g Eugenolglykolsäure mit 84 g Kali und 122 g Amylalkohol auf 145° (G., K.; G.). Aus Isoeugenol, Chloressigsäure und Natronlauge (D.; G., K.; G.). — F: 92—94° (G., K.; G.), 116° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (G., K.; G.). 1 Tl. löst sich in 172 Tln. Wasser (D.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Acetaldehyd und Vanillinglykolsäure (G., K.; G.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$ (D.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenolglykolsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (DENOZZA, *G.* **23** I, 555). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 90°.

Amid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Methylester (s. o.) (DENOZZA, *G.* **23** I, 555) oder dem Äthylester (EINHORN, D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281) und Ammoniak. Aus Isoeugenol, Chloracetamid und Ätzkali in alkoh. Lösung (E.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 154° (E.), 213° (D.).

Bis-oxymethyl-amid $C_{14}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Isoeugenolglykolsäure-amid, wäßr. Formaldehydlösung und Kaliumcarbonat (EINHORN, D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281). — Nadeln (aus Benzol). F: 108—109°. — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

Diäthylaminomethyl-amid $C_{17}H_{26}O_3N_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isoeugenolglykolsäure-[bis-oxymethyl-amid] (s. o.) und Diäthylamin in alkoh. Lösung (E., D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281). — Nadeln (aus Aceton). F: 75—76°. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 134°.

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch 2-stdg. Kochen von eugenolschwefelsaurem Kalium mit 10%iger Kalilauge (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 47). — **Kaliumsalz.** F: 223°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylschwefelsäurechlorid auf wäßr.-alkal. Isoeugenollösung (BAYER & Co., D. R. P. 73165; *Frdl.* **3**, 865). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 235°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Phosphorsäure-mono-[2-methoxy-4-propenyl-phenyl]-ester, Isoeugenolphosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Eugenolphosphorsäure mit verd. wäßr. Kalilauge (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 98522; *C.* **1898** II, 950). — Krystallisiert mit 1 Mol.-Gew. Wasser und schmilzt bei 105—106°, wasserfrei bei 133°. Die wasserhaltige Säure ist an der Luft beständig und krystallisiert in feinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol. — Gut getrocknetes saures Alkalisalz zerfällt beim Erhitzen auf 160—170° glatt in Isoeugenol und Alkalisalz der Metaphosphorsäure. Die Alkalisalze sind leicht löslich, die sauren Alkalisalze in Alkohol schwer löslich.

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol (Bromisoeugenol) $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Bromisoeugenol-dibromid (S. 922) oder aus dem Methyläther des 5.1[2]-Dibrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) (Syst. No. 748) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 15). — Weißes amorphes Pulver, beim Erhitzen allmählich unter Dunkelfärbung zusammensinternd. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol (Bromisoeugenolacetat) $C_{12}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Amorphes Pulver (aus Eisessig + Wasser) (Z., H., *A.* **329**, 16).

1[2]-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, β-Brom-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-α-propylen (Bromisoeugenoläthyläther) $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3\cdot CBr:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von 1[2]-Brom-3-methoxy-4.1[1]-diäthoxy-1-propyl-benzol (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 677). — Blättchen (aus Alkohol). F: 72°. Kp_{15}: 185—187°. — Natriumäthylat erzeugt 3-Methoxy-4-äthoxy-1-propinyl-benzol.

2.5-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol (Dibromisoeugenol) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Dibromisoeugenol-dibromid (S. 923) in äther. Lösung durch Reduktion mit Zink und Bromwasserstoffsäure (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 25). — Nadeln (aus Benzin oder Eisessig). F: 102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung.

2.5-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol (Dibromisoeugenoläthyläther) $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen des Dibromeugenoläthyläthers (S. 968) mit methylalkohol. Kalilauge (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

2.5-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol (Dibromisoeugenolacetat) $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Benzin). F: 123° (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 26).

$1^1.1^2$-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, α.β-Dibrom-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-α-propylen (Dibromisoeugenolacetat) $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr\colon CBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-äthoxy-1-propinyl-benzol und Brom in Äther (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 680). — Blättchen oder Tafeln (aus Petroläther).

2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-propenyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-propenyl-brenzcatechin $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des 2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzols (s. u.) mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (HOERING, *B.* **40**, 1104). — Krystalle (aus Petroläther). F: 111—113°.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, eso-Tribrom-isoeugenol $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Tribromisoeugenol-dibromid (S. 924) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessiglösung oder durch Einw. von wäßr. Aceton (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 33). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 118°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methoxy-1-propenyl-benzol $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-4-methoxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol durch Verseifung mit Schwefelsäure in Alkohol (HOERING, *B.* **40**, 1105). — Nadeln (aus Benzin). F: 135—137°.

2.5.6-Tribrom-3.4-dimethoxy-1-propenyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-4-propenyl-veratrol, eso-Tribrom-isoeugenolmethyläther $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-propenyl-benzol, Dimethylsulfat und Kalilauge (H., *B.* **40**, 1105). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98—99,5°. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{13}O_3Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Tribromisosafrol (Syst. No. 2673) mit alkoh. Kalilauge auf 145—150° (HOERING, *B.* **40**, 1104). — Krystalle (aus Ligroin). F: 96—99°. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung, die in Violett übergeht.

2.5.6-Tribrom-4-methoxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol $C_{13}H_{15}O_3Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-äthoxymethoxy-1-propenyl-benzol, Dimethylsulfat und Kalilauge (H., *B.* **40**, 1105). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78—80°.

2.5.6-Tribrom-3.4-diacetoxy-1-propenyl-benzol $C_{13}H_{11}O_4Br_3 = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-propenyl-benzol mit Acetylchlorid in Pyridinlösung (H., *B.* **40**, 1105). — Krystalle (aus Benzin). F: 128—130°.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol (Nitroisoeugenol) $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* 20 g Isoeugenol in dem doppelten Vol. Essigsäure werden vorsichtig unter Kühlung in eine Lösung von 18 g Salpetersäure (D: 1,48) in 50 ccm Essigsäure gegossen (PUXEDDU, COMELLA, *G.* **36** II, 451). — Gelbrotes Pulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 150°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Alkalien.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol (Nitroisoeugenolacetat) $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CH\colon CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Nitroisoeugenol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (P., C., *G.* **36** II, 454). — Amorphes gelbbraunes Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure.

3 oder 5 oder 6-Nitro-2-methoxy-4-propenyl-phenoxyessigsäure (Nitroisoeugenolglykolsäure) $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot CH\colon CH)^1C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^4$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren kalten Lösungen von Isoeugenolglykolsäure und Salpetersäure von 37° Bé (DENOZZA, *G.* **23** I, 556). — Gelbes unlösliches Pulver.

1^2-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propenyl-benzol, β-Nitro-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-α-propylen (Nitroisoeugenolmethyläther) $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C(NO_2)\colon CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Pseudonitrosit des Isoeugenolmethyläthers (S. 956) und alkoh. Kalilauge (WALLACH, BESCHKE, *A.* **332**, 335). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 72°. — Bei der Reduktion entsteht ein Oxim, das durch Schwefelsäure in 3.4-Dimethoxy-phenylaceton (Syst. No. 775) verwandelt wird.

1^1 oder 1^2-Brom-5-nitro-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, α oder β-Brom-α-[5-nitro-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-α-propylen (Bromnitroisoeugenol) $C_{10}H_{10}O_4NBr = C_3H_4Br \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 5 g Nitroisoeugenol und 4 g Brom in Chloroform unter Kühlung (P., C., *G.* **36** II, 453). — Gelbrotes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 175°. Löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther, Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. ***2.1³-Dioxy-1-propenyl-benzol, γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, o-Oxy-zimtalkohol, o-Cumaralkohol*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

Glykosido-o-cumaralkohol $C_{15}H_{20}O_7 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

4. ***4.1¹-Dioxy-1-propenyl-benzol, α-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit p-Oxy-propiophenon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Syst. No. 748.

4.1¹-Dimethoxy-1-propenyl-benzol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf 1²-Jod-4.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1212). — Kp: 262°. — Wird durch heiße verd. Säuren zu p-Methoxy-propiophenon verseift.

4-Methoxy-1¹-äthoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anetholdibromid (S. 500—501) mit überschüssigem Natriumäthylat (HELL, HOLLENBERG, *B.* **29**, 687). Aus 1²-Jod-4-methoxy-1¹-äthoxy-1-propyl-benzol durch alkoh. Kalilauge (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 594). — Öl. Kp: 258—260°; Kp_{12}: 135—138° (HE., HO.). — Wird von verd. Säuren rasch in p-Methoxy-propiophenon umgewandelt (HE., HO.).

3-Brom-4-methoxy-1¹-äthoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Bromanethol-dibromid (S. 501) mit überschüssigem Natriumäthylat (HE., HO., *B.* **29**, 683). — Flüssig. Kp_{16}: 180—182°. — Zerfällt beim Destillieren an der Luft in Äthylen und 3-Brom-4-methoxy-propiophenon. Dieses entsteht auch beim Aufbewahren des Äthers und sofort beim Zusammenbringen mit konz. Säuren.

5. ***3.4-Dioxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *V.* Im Betelblätteröl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** II, 1741). — Farblose filzige Nadeln (aus Petroläther oder aus Benzol und Petroläther) von ziemlich schwachem, entfernt an Kreosot erinnerndem Geruche. F: 48—49°. Kp_4: 139°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat Eugenolmethyläther. Färbt sich in alkal. Lösung sehr schnell dunkelrot. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief grün gefärbt.

4-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-2-methyläther, Eugenol („Nelkensäure, Eugensäure") $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$.

Vorkommen. Eugenol ist der Hauptbestandteil des Nelkenöls (von Eugenia caryophyllata Thunb.) (BONASTRE, *Journ. de Pharmacie* **13**, 466; *A. ch.* [2] **35**, 274; ETTLING, *A.* **9**, 68) und des Nelkenstielöls (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **3**, 222). Es findet sich ferner im Kalmusöl (THOMS, BECKSTRÖM, *B.* **34**, 1022; **35**, 3188). Im Galgantöl (HORST, *Pharm. Zeitschr. f. Rußland* **39**, 378; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 288). Im äther. Öl von Asarum arifolium Michx. (MILLER, *Ar.* **240**, 373). Im Öl von Asarum Blumei Duch. (ASAHINA, *Journ. Pharm. Soc. Jap.* **1907**, 362; zitiert nach SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1907**, 12). Im Öl von Magnolia Kobus DC. (ASAHINA, NAKAMURA, *Journ. Pharm. Soc. Jap.* **1908**, Nr. 322; zitiert nach SCH. & Co., Ber. April **1909**, 53). Im Sternanisöl (aus Ilicium religiosum Sieb.) (EIJKMAN, *R.* **4**, 33). Im Canangaöl (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1899**, 9). Im äther. Muskatnußöl (POWER, SALWAY, *Soc.* **91**, 2041). Im Öl der Blätter und Zweige von Cinnamomum Loureirii Nees (KEIMATSU, *Journ. Pharm. Soc. Jap.* **1909**, 105; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 455). Im Culilawanöl (von Cinnamomum Culilawan Bl.) (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 583). Im Zimtblätteröl (von Cinnamomum ceylanicum Nees) (STENHOUSE, *A.* **95**, 103; SCHAER, *Ar.* **220**, 492; WEBER, *Ar.* **230**, 232). Im Öl aus der Wurzelrinde von Cinnamomum ceylanicum Breyn (PILGRIM, *C.* **1909** I, 534). Im Rindenöl von Cinnamomum pedunculatum Bresl. (KEIMAZU, ASAHINA, *The Oriental Druggist* **1**, Nr. 3; zitiert nach SCH. & Co., Ber. April **1907**, 112). Im Rindenöl von Cinnamomum pedatinervium Meissn. (GOULDING, *Soc.* **93**, 1097). Im Campheröl (SCH. & Co., Ber. April **1899**, 5). Vielleicht im Schiuöl (KEIMAZU, *Journ. Pharm. Soc. Jap.* **1903**, Nr. 253 und 258; vgl. SCH. & Co., Ber. Okt. **1903**, 9; April **1904**, 9; *Gildem.-Hoffm.* **2**, 528). Wahrscheinlich im flüchtigen Öl des brasilianischen Nelkenzimts (von Persea caryophyllata Mart.) (TROMMSDORFF, *Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm.* **23** I [1831], 7; vgl. SCH. & Co., *Gildem.-Hoffm.* **2**, 508). Im Massoi-Rindenöl (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1888**, 42; WOY, *Ar.* **228**, 42). Im Sassafrasöle (POMERANZ, *M.* **11**, 102). Im Blätteröl von Umbellularia californica Meissn. (POWER, LEES, *Soc.* **85**, 631). Im Lorbeerblätteröl (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1899**, 31; THOMS, MOLLE, *Ar.* **242**, 163). Im Boldoblätteröl (TARDY, *C.* **1904** I, 949). Im Wurzelöl von Geum urbanum L. (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **140**, 871). Im Rosenöl (v. SODEN, TREFF, *B.* **37**, 1094). Im Cassieblütenöl (von Acacia Farnesiana Willd.) (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 150170; *C.* **1904** I, 1186). Im Akazienblütenöl (von Acacia Cavenia Hook. et Arn.) (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 237). Im

Heerabol-Myrrhenöl (LEWINSOHN, *Ar.* **244**, 432). Im Cascarillöl (FENDLER, *Ar.* **238**, 681). Im äther. Öl aus Canella alba Murr. (MEYER, v. REICHE, *A.* **47**, 236). Im Pimentöl (gewonnen durch Destillation des Piments, d. h. der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta Linn., mit Wasser) (BONASTRE, *Journal de Pharmacie* **13** [1827], 466; *A. ch.* [2] **35**, 289; OESER, *A.* **131**, 277). Im Bayöle (MARKOE, *The Pharmaceutical Journ.* [3] **8**, 1005; MITTMANN, *Ar.* **227**, 538). Im Baybeerenöl (SCH. & Co., Ber. April **1905**, 86). Im Patschuliöl (SCH. & Co., Ber. April **1904**, 72). Im Basilicumöl von Ocimum Basilicum (VAN ROMBURGH, *Verslag van s'Lands Plantentuin te Buitenzorg* **1898**, 28; *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **9**, **446**) und einem Basilicumöl aus Mayotta (SCH. & Co., Ber. April **1906**, 123). Eugenol findet sich auch in sehr geringer Menge in manchen Branntweinen aus Rübenmelasse; wahrscheinlich hängt dieses Vorkommen mit der Anwesenheit von Coniferin (Syst. No. 4776) in der Zuckerrübe zusammen (BAUER, *Ch. Z.* **12**, 151; KAROZ, *Ch. Z.* **12**, 629).

Bildung und Darstellung. Man löst 3 Tle. Nelkenöl in 1 Tl. Kali und 10 Tln. Wasser, hebt das ungelöste Öl ab und säuert die alkal. Lösung mit roher Salzsäure an; man filtriert das gefällte Eugenol ab, wäscht es wiederholt mit Wasser und destilliert es (ERLENMEYER, *Z.* **1866**, 430; WASSERMANN, *A.* **179**, 369). Abscheidung des Eugenols aus dem Nelkenöl durch die Kaliumcarbonatverbindung: LEDERER, D. R. P. 94947; *Frdl.* **5**, 152; durch die Natriumacetatverbindung: Chem. Werke BYK, D. R. P. 100418; *C.* **1899** I, 764.

Physikalische Eigenschaften. Nach Nelken riechendes Öl. Kp_{12-13}: 123°; $Kp_{749,5}$: 252° (ERDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 146); Kp_{760}: 253,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **99**, 1227), 247,5° (WASSERMANN, *A.* **179**, 370); Kp: 248° (THOMS, *Ar.* **241**, 592). Destilliert unter gewöhnlichem Druck ohne merkliche Zersetzung (E.). D^0: 1,0779; $D^{13,5}$: 1,0630 (WA.); D_4^4: 1,0785; D_{15}^{15}: 1,0696; D_{25}^{25}: 1,0633 (PE.); D^{14}: 1,0703 (TIEMANN, KRAAZ, *B.* **15**, 2066); $D^{14,5}$: 1,072 (EIJKMAN, *B.* **23**, 862); D^{15}: 1,072 (TH.); D_{15}^{15}: 1,0713 bis 1,074 (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 501); $D^{17,5}$: 1,066 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246); D^{20}: 1,0689 (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 641). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (W.). n_D: 1,5390 (GL.), 1,54437 (F., L.); $n_\alpha^{14,5}$: 1,5385; $n_D^{14,5}$: 1,5439; $n_\gamma^{14,5}$: 1,5692 (EIJ.); n_D^{20}: 1,541 bis 1,542 (SCH. & Co.). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 522. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1286,9 Cal., bei konstantem Vol.: 1285,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415; vgl. auch F., L.). Spezifische Wärme: F., L.. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1247. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224.

Chemisches Verhalten. Eugenol wird in stark verdünnter Lösung durch einen starken Luftstrom in Gegenwart des Enzyms von Russula delica oder durch stark verd. wäßr. Eisenchloridlösung zu Dehydrodieugenol $C_{20}H_{22}O_4$ (S. 1178) oxydiert (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **146**, 1413, 1414; *C.* **1908** II, 508; *Bl.* [4] **3**, 1066, 1068). Eugenol gibt mit Sauerstoff bei Gegenwart von Terpentinöl (FROGER-DELAPIERRE, D. R. P. 150981; *C.* **1904** I, 1429), sowie mit Ozon in essigsaurer Lösung Vanillin (OTTO, VERLEY, D. R. P. 97620; *Frdl.* **4**, 1280). Oxydation zu Vanillin erfolgt ferner bei der Einw. von Permanganat in alkal. Lösung (ERLENMEYER, *B.* **9**, 273; vgl. TIEMANN, *B.* **9**, 53, 422), sowie bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf die alkal. Lösung bei 90—100° (PUM, D. R. P. 92466; *Frdl.* **4**, 1278). Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure (BRÜNING, *A.* **104**, 204), Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure (WASSERMANN, *A.* **179**, 372). Eugenol reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung (W.). Eugenol liefert beim Destillieren mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid (ERLENMEYER, *Z.* **1866**, 430). Verhalten von Eugenol beim Glühen mit Baryt und Zink: CHURCH, *Soc.* **29**, 115. Bei 16—20-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Eugenol mit ca. 12 Tln. Ätzkali und 18 Tln. Amylalkohol auf 140° entsteht Isoeugenol (TIEMANN, *B.* **24**, 2871; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 57808; *Frdl.* **3**, 862); auch durch Kochen von Eugenol mit einer 10%igen Lösung von Natrium in Amylalkohol wurde Isoeugenol erhalten (GASSMANN, *C. r.* **124**, 39). Bei mehrtägigem Erhitzen von Eugenol mit methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 130—140° entstehen Isoeugenol und harzige Produkte (H. & R., D. R. P. 57808; *Frdl.* **3**, 862; vgl. auch EIJKMAN, *B.* **23**, 860 Anm.; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1164; T., *B.* **27**, 2580). Beim Schmelzen von Eugenol mit Kali (und etwas Wasser) bei 200—230° bildet sich Isoeugenol (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2455; EIN., D. R. P. 76982; *Frdl.* **3**, 863); bei höherer Temperatur, oberhalb 280° (EIN., F.), erfolgt Oxydation zu Protocatechusäure und Essigsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **139**, 98). Eugenol wird beim Verschmelzen mit Ätzkali und Bleisuperoxyd im wesentlichen in Isoeugenol verwandelt, der Rest verbrennt oder verharzt (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797). Läßt man 3 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Eugenol, gelöst in dem gleichen Volum Äther, einwirken, so erhält man Dibromeugenol-dibromid $(CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2)^1C_6HBr_2^{2,5}(O\cdot CH_3)^3(OH)^4$ (CHASANOWITZ, HELL, *B.* **18**, 824). Über Behandlung von Eugenol mit Brom in Chloroform bei 0° vgl. FRANKFORTER, LANDO, *Am.* **27**, 643. Bei der Einw. von Jod auf Eugenol in alkal. Lösung entstehen farblose oder rote jodhaltige Produkte (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P.

70058; *Frdl.* **3**, 874). Jodzahl des Eugenols: INGLE, *C.* **1904** II, 506. Erwärmt man Eugenol mit P_2O_5 auf 50—80°, so entsteht ein Harz, das beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **139**, 91). Beim Behandeln von Eugenol mit PCl_5 entsteht Methylchlorid (BRÜNING, *A.* **104**, 204). Durch Umsetzung von Formaldehyd mit Eugenolnatrium erhält man Eugenotinalkohol $C_6H_2(C_3H_5)^3(CH_2\cdot OH)^1(OH)^6(O\cdot CH_3)^5$ (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96; MANASSE, *B.* **35**, 3845). Eugenolnatrium tritt mit CO_2 zum Natriumsalz der 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäure zusammen (SCHEUCH, *A.* **125**, 17). Eugenol reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung unter Bildung von Benzolazoeugenol (Syst. No. 2127) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4135; ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 55).

Verwendung. Eugenol ist Ausgangsmaterial für die Darstellung von Vanillin im großen, ferner dient es zur Herstellung feinerer Parfüme, in der Pharmazie zu Einreibungen und als Mittel gegen Zahnschmerzen.

Nachweis und Bestimmung. Reaktionen des Eugenols: KLUNGE, *Fr.* **23**, 76; CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300. Eugenol färbt Papier, das mit β-Naphthylaminacetat getränkt ist, gelb (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 147). Die alkoh. Lösung von Eugenol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (WASSERMANN, *A.* **179**, 371). Mit Natriumhypobromit gibt Eugenol eine goldgelbe, in Tiefbraun umschlagende Färbung (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421). — Quantitative Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl durch Wägung als Benzoat: THOMS, *Fr.* **30**, 738; *Ar.* **241**, 592; durch Veresterung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin und Titration der entstandenen Essigsäure: VERLEY, BÖLSING, *B.* **34**, 3359. Zur Bestimmung von Eugenol im Nelkenöl durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge vgl. SPURGE, *C.* **1903** II, 1093; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 811. Jodzahl des Eugenols: INGLE, *C.* **1904** II, 506.

Salze des Eugenols. Ammoniumsalz. Sehr unbeständige Krystalle (DUMAS, *A.* **9**, 87; ETTLING, *A.* **9**, 70; BRÜNING, *A.* **104**, 204). — $LiC_{10}H_{11}O_2$. Krystalle (aus Alkohol) (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 642). — $NaC_{10}H_{11}O_2$ (BONASTRE, *A. ch.* [2] **35**, 278). — $KC_{10}H_{11}O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$ (BO.; BR.). Zersetzt sich bei 100° (BR.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen; wenig löslich in kaltem Wasser (WILLIAMS, *A.* **107**, 241). — $Pb(C_{10}H_{11}O_2)_2$ (F., L.). — Hexamethylentetramin-eugenol $C_6H_{12}N_4 + C_{10}H_{12}O_2$ s. Bd. I, S. 586.

3-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther, Chavibetol, Betelphenol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *V.* Im Öle der Blätter von Piper Betle L. (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 349). — *Darst.* Man schüttelt Betelöl mit verd. Natronlauge aus und destilliert das aus der Natriumverbindung durch Schwefelsäure abgeschiedene Produkt im Vakuum (B., G.). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, sehr anhaftendem Betelgeruch. Erstarrt in der Kälte und schmilzt wieder bei 8,5° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** II, 1741). Kp: 254—255°; Kp_{12-13}: 131—132° (B., G.); Kp_4: 107—109° (SCH. & Co.). D^{15}: 1,067 (B., G.); D^{15}_{15}: 1,0690 (SCH. & Co.); D^{16}: 1,065 (EIJKMAN, *B.* **23**, 862). n^{20}_D: 1,54134 (SCH. & Co.); n^{16}_α: 1,5349; n^{16}_D: 1,5397; n^{16}_γ: 1,5644 (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1286,9 Cal., bei konst. Vol.: 1285,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415). — Wird in alkoh. Lösung von $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt (B., G.).

3.4-Dimethoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-veratrol, Eugenolmethyläther, Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *V.* Im Citronellöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 879). Im japanischen Calmusöl (ASAHINA, *Apotheker-Ztg.* **21**, 987; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 266). Im Betelöl (von Piper Betle L.) (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1907**, 15; *C.* **1907** II, 1741). Im Wurzelöl von Asarum europaeum L. (PETERSEN, *B.* **21**, 1060). Im Öl von Asarum arifolium Michx. (MILLER, *Ar.* **240**, 380). Im Champacablütenöl (von Michelia Champaca L.) (SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, 18; *C.* **1907** II, 1741). Im Culilawanöl (von Cinnamomum Culilawan Bl.) (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 583). Im Ceylonzimtöl (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486). Im Rindenöl von Cinnamomum pedatinervium Meissn. (GOULDING, zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **2**, 459). Im californischen Lorheerblätteröl (von Umbellularia californica Meissn.) (POWER, LEES. *Soc.* **85**, 638). Im Lorbeerblätteröl (von Laurus nobilis L.) (SCH. & Co., Ber. April **1899**, 31). Im Paracotoöle (WALLACH, *A.* **271**, 304). Im Cassieblütenöl (von Acacia Farnesiana Willd.) (SCH. & Co., D. R. P. 150170; *C.* **1904** I, 1186). Im Akazienblütenöl (von Acacia Cavenia Hook. et Arn.) (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 246). Im Öl von Evodia simplex Cordem. (SCH. & Co., Ber. Okt. **1906**, 83; *C.* **1906** II, 1497). Im Bayblätteröle (MITTMANN, *Ar.* **227**, 540). Im Pimentöl (SCH. & Co., Ber. April **1904**, 80; *C.* **1904** I, 1265). — *B.* Aus der Natriumverbindung des Eugenols und Methyljodid (GRAEBE, BORGMANN, *A.* **158**, 282). Aus der Kaliumverbindung des Chavibetols und Methyljodid in Methylalkohol (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 353). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 92 g Veratrol mit 56 g Allyljodid und 1 g Zinkstaub (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 652; *A. ch.* [7] **15**, 119). — Flüssigkeit von schwachem, an Eugenol erinnerndem Geruch. Kp: 244—245° (MATSMOTO, *B.* **11**, 123 Anm. 8), 248—249°; Kp_{11}: 128—129° (BERT., GI.). D^{15}: 1,055 (PETERSEN, *B.* **21**, 1060); $D^{15,3}_{4\,vac}$: 1,0388; $D^{81,2}_{4\,vac}$: 0,9805 (EIJKMAN, *R.* **14**,

189). Löslich in 4 Vol. 60%igem, in 1—2 Vol. 70%igem Alkohol (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* 1, 502). $n_{\alpha\,vac}^{15,3}$: 1,53191; $n_{\beta\,vac}^{15,3}$: 1,55004; $n_{\alpha\,vac}^{81,3}$: 1,50017; $n_{\beta\,vac}^{81,3}$: 1,51699 (E.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1459,1 Cal., bei konstantem Vol.: 1457,6 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). — Eugenolmethyläther gibt in Chloroform mit ca. 6%igem Ozon ein Monoozonid, $C_{11}H_{14}O_5$, mit ca. 15%igem Ozon ein Triozonid $C_{11}H_{14}O_{11}$ (s. u.) (MAJIMA, *B.* 42, 3668). Geht bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282) oder mit $KMnO_4$ (PETERSEN, *B.* 21, 1062) in Veratrumsäure über. Wird durch alkoh. Kali in Isoeugenolmethyläther umgewandelt (EIJKMAN, *B.* 23, 859; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 1165). Bei der Einw. von konz. Mercuriacetatlösung auf Eugenolmethyläther entsteht ein Gemisch zweier Verbindungen $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_3H_5(OH)(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$, aus dem sich durch HCl eine Mercuriverbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_3H_5(OH)(HgCl)$ (Syst. No. 2352) gewinnen läßt (BALBIANO, PAOLINI, *B.* 38, 3581; BERNARDINI, BALBIANO, *G.* 38 I, 277).

Monoozonid des Eugenolmethyläthers $C_{11}H_{14}O_5$. *B.* Beim Einleiten von ca. 6%igem Ozon in eine Chloroformlösung von Eugenolmethyläther (MAJIMA, *B.* 42, 3668). — Dicker Sirup. Verpufft in der Flamme.

Triozonid des Eugenolmethyläthers $C_{11}H_{14}O_{11}$. *B.* Beim Einleiten von ca. 15%igem Ozon in eine Chloroformlösung von Eugenolmethyläther (M., *B.* 42, 3668). — Sehr explosive, halbfeste Masse.

Pseudonitrosit des Eugenolmethyläthers $C_{22}H_{28}O_{10}N_4 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NO_2)-]_2N_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Eugenolmethyläthers mit $NaNO_2$ (PETERSEN, *B.* 21, 1061). Man schichtet eine Lösung von Eugenolmethyläther in Petroläther über eine $NaNO_2$-Lösung und fügt verd. Mineralsäure hinzu (WALLACH, *A.* 271, 306; RIMINI, *G.* 34 II, 288). — Gelbe Nadeln (P.), gelbes Pulver (W.; R.). F: 118° (P.), ca. 125° (W.), 130° (Zers.) (R.). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig und 50%igem Alkohol (P.). — Verharzt leicht (W.; R.). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol eine sirupöse isomere Verbindung, die durch Behandeln mit Schwefelsäure in [3.4-Dimethoxy-phenyl]-nitroaceton $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$ und Hydroxylamin zerlegt wird (R.).

3-Methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, Eugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt langsam 33 Tle. Äthylbromid in eine Mischung von 50 Tln. Eugenol, 17 Tln. KOH und 40 Tln. Wasser eintropfen und kocht einige Zeit am Kühler (WASSERMANN, *A.* 179, 375). — Flüssigkeit von angenehm aromatischem, entfernt an Nelken erinnerndem Geruch. Kp_{760}: 254° (W.). D^0: 1,0260; $D^{20,5}$: 1,0117 (W.); $D^{9,5}$: 1,021 (EIJKMAN, *B.* 23, 862); $D_{4\,vac}^{18,3}$: 1,0140; $D_{4\,vac}^{131,6}$: 0,9095 (E., *R.* 14, 188). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (W.). $n_\alpha^{9,5}$: 1,5256; $n_D^{9,5}$: 1,5301; $n_\gamma^{9,5}$: 1,5529 (E., *B.* 23, 862); $n_{\alpha\,vac}^{18,3}$: 1,52287; $n_{\beta\,vac}^{18,3}$: 1,54028: $n_{\alpha\,vac}^{131,6}$: 1,46647; $n_{\beta\,vac}^{131,6}$: 1,48154 (E., *R.* 14, 188). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure und Essigsäure (W.).

Polymerer Eugenoläthyläther $[C_{12}H_{16}O_2]_x$. Zur Konstitution vgl. PUXEDDU, *G.* 39 I, 133. — *B.* Entsteht bei der Destillation von Eugenoläthyläther (WASSERMANN, *A.* 179, 376). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (W.). Sublimierbar (W.). Kaum löslich in Äther (W.).

3-Methoxy-4-propyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 263—265° (CAHOURS, *C. r.* 84, 152; *J.* 1877, 580), 270,5° (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* 21, 960). D^{18}: 1,0024 (C.); D^{5}: 1,0032 (P., M., N.). — Wird von verd. Kaliumpermanganatlösung in 3-Methoxy-4-propyloxy-benzoesäure übergeführt (C.).

3-Methoxy-4-isopropyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolisopropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 252—254°; D^{17}: 0,999 (CAHOURS, *C. r.* 84, 153; *J.* 1877 580).

3-Methoxy-4-isobutyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolisobutyläther $C_{14}H_{20}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 272—274°; D^{15}: 0,985 (C., *C. r.* 84, 154; *J.* 1877, 580).

3-Methoxy-4-isoamyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolisoamyläther $C_{15}H_{22}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Kp: 283—285° (CAHOURS, *C. r.* 84, 154; *J.* 1877, 580); $Kp_{746,5}$: 300,6—301,7° (Zers.) (COSTA, *G.* 19, 496). D^{16}: 0,976 (CA.); $D_4^{14,8}$: 0,97291 (Co.). $n_\alpha^{14,8}$: 1,50856; $n_D^{14,8}$: 1,51284; $n_\gamma^{14,8}$: 1,52990 (Co.).

3-Methoxy-4-hexyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolhexyläther $C_{16}H_{24}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_{13}$. Kp: 296—300° (CAHOURS).

3-Methoxy-4-allyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolallyläther $C_{13}H_{16}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. Kp: 267—270°; D^{5}: 1,018 (CAHOURS).

3-Methoxy-4-[2.4-dinitro-phenoxy]-1-allyl-benzol, Eugenol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{16}H_{14}O_6N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,7 g KOH, gelöst in Alkohol, in eine alkoh. Lösung von 5 g Eugenol und 6,17 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457; Höchster Farbw., D. R. P. 74433; *Frdl.* **3**, 866). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°.

3-Methoxy-4-[2.4.6-trinitro-phenoxy]-1-allyl-benzol, Eugenolpikryläther $C_{16}H_{13}O_8N_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 g KOH, gelöst in Alkohol, in eine erwärmte alkoh. Lösung von 5 g Eugenol und 7,5 g Pikrylchlorid (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2458; Höchster Farbw., D. R. P. 74433; *Frdl.* **3**, 866). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 92—93°. Leicht löslich in Äther.

3-Methoxy-4-benzyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolbenzyläther $C_{17}H_{18}O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Eugenolkalium und Benzylchlorid (PONN, BEERS, *Am. Soc.* **19**, 828). — Prismen. F: 29—30° (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 65937; *Frdl.* **3**, 897). Kp: 235° (Zers.) (P., BE.).

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther, „Äthylendieugenol" $C_{22}H_{26}O_4 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Eugenol, Äthylenbromid und alkoh. Kalilauge (CAHOURS, *C. r.* **84**, 155; *J.* **1877**, 581). — Schuppen. F: 89°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Propylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther, Propylendieugenol $C_{23}H_{28}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenolkalium und Propylenbromid (CAHOURS, *C. r.* **84**, 1200; *J.* **1877**, 582). — Nadeln. F: 56—58°.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther, Trimethylendieugenol $C_{23}H_{28}O_4 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Eugenolkalium und Trimethylenbromid (CAHOURS, *C. r.* **84**, 1198; *J.* **1877**, 582). — Rhombische (?) Prismen. F: 82,5°.

Bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther, Eugenolanhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)]_2O$. *B.* Entsteht neben Eugenolphosphit bei der Einw. von PCl_3 auf Eugenol (OESER, *A.* **131**, 281). Aus Eugenolkalium und $POCl_3$ (OE.). — Dickflüssig. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Äther. Löst sich bei längerem Stehen in wäßr. Kalilauge, dabei in Eugenol übergehend.

3-Methoxy-4-äthoxymethoxy-1-allyl-benzol, Eugenoläthoxymethyläther $C_{13}H_{18}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlormethyl-äthyläther auf Eugenolnatrium in alkoh. Lösung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909 I**, 1681). — Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{13}: 163°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Methylendieugenol $C_{21}H_{24}O_4 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2CH_2$. *B.* Aus Eugenol und Methylenchlorid in alkal. Lösung, durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 100° (PERIGNE, LESAULT & Co., D. R. P. 76061; *Frdl.* **4**, 1272). — Nadeln (aus Ligroin). F: 28°. Kp_{vac}: 262°.

3-Methoxy-4-acetonyloxy-1-allyl-benzol, 2-Methoxy-4-allyl-phenoxyaceton, Eugenolacetonyläther $C_{13}H_{16}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von 10 g Eugenol und 5,7 g Chloraceton, gelöst in Alkohol, mit 4 g KOH (EINHORN, HOFE, *B.* **27**, 2465). — Gelbbraunes Öl. Nicht destillierbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Eugenol-d-glykosid $C_{16}H_{22}O_7 =$
$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Man läßt die Lösungen von trocknem Eugenolkalium und β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161—162) in absol. Alkohol mehrere Tage stehen (MICHAEL, *Am.* **6**, 340). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Mäßig löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Benzol; löslich in Wasser. — Wird durch verd. Säuren leicht in Glykose und Eugenol zerlegt.

3-Methoxy-4-formyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolformiat $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus Eugenol durch Ameisensäure und Phosgen in Pyridinlösung (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 113). — Farblose Flüssigkeit. Riecht nach Eugenol. Kp_{20}: 150°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3-Methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, Eugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* Im Nelkenöl (ca. 2,1—2,6%) (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 146).

— *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen gleicher Gewichtsmengen von Eugenol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 202). Durch Behandeln von Eugenol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Acetylchlorid, konz. Schwefelsäure, Natriumacetat, Zinkchlorid (MERCK, D. R. P. 103581; *C.* **1899** II, 927) oder Pyridin (M., D. R. P. 109445; *C.* **1900** II, 407) in der Kälte. — *Darst.* Zu einem Gemisch von 150 g Nelkenöl und 100 g Essigsäureanhydrid fügt man 3 Tropfen konz. Schwefelsäure (FREYSS, *C.* **1899** I, 835). — Tafeln (aus Alkohol). F: 29° (E.; SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* 1, 502), 30° (THOMS, *Ar.* **241**, 600), 30—31° (TIE., N.). Kp_6: 142—143° (SCH. & Co.); $Kp_{3,5}$: 145—146° (E.); Kp_{13}: 163—164° (TH.); Kp_{750}: 278—279° (FR.); Kp_{752}: 281—282° (E.). D^{15}: 1,0842 (E.); D^{15}_{15}: 1,087 (SCH. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (TIE., N.). n^{20}_D: 1,52069 (SCH. & Co.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1498,5 Cal., bei konstantem Vol.: 1497,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421). — Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Essigsäure in Acetvanillinsäure und wenig Acetvanillin über (TIEMANN, *B.* **9**, 53, 419); in stärker saurer Lösung und mit überschüssigem Permanganat entsteht auch Acethomovanillinsäure $(CH_3\cdot O)^3C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4(CH_2\cdot CO_2H)^1$ (TIE., N.). — Geruch schwach gewürzhaft (E.).

4-Methoxy-3-acetoxy-1-allyl-benzol, Chavibetolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chavibetol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 351). — Flüssig. Kp: 275—277°; Kp_{11}: 150°.

3.4-Diacetoxy-1-allyl-benzol $C_{13}H_{14}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Farbloses Öl. Kp: 299°; Kp_7: 157° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** II, 1741).

Bernsteinsäure-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Bernsteinsäurediеugenolester $C_{24}H_{26}O_6 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Bernsteinsäurechlorid mit 2 Tln. Eugenol auf 100° (ROGOW, Ж. **29**, 198; *B.* **30**, 1795). — Treppenförmig angeordnete Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 89,5—90°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, heißem Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Alkohol und Ligroin, sehr wenig in Wasser.

Kohlensäure-methylester-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolkohlensäure-methylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Eugenol, Chlorameisensäuremethylester und Alkali (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852). — Flüssig. Kp: 270—275°.

Kohlensäure-äthylester-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolkohlensäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 26—27°; Kp: 295° bis 298° (Ch. F. v. H., D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 852).

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolcarbonat $C_{21}H_{22}O_5 = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2CO$. *B.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in wäßr. Eugenolnatriumlösung (Ch. F. v. H., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 850). — F: 93—94°.

Kohlensäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester-amid, Carbamidsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolkohlensäure-amid $C_{11}H_{13}O_3N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. F: 124° (Ch. F. v. H., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851).

Kohlensäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester-ureid, Allophansäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl-ester, Eugenolkohlensäure-ureid $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Eugenol (BAEYER, *A.* **114**, 163). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heißem, leicht in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen in Cyansäure und Eugenol.

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure, Eugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verdampfen eines Gemisches von 10 g Chloressigsäure, 16 g Eugenol und 30 g Natronlauge (D: 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 158). Bei 20-stdg. Kochen von 65 g Eugenol mit 37,5 g Chloressigsäure und 130 g 30.6%iger Natronlauge (GASSMANN, KRAFFT, *B.* **28**, 1870; G., *C. r.* **122**, 395). — Krystallisiert frei von Lösungsmittel aus Äther oder Benzol in Krystallen vom Schmelzpunkt 100°, aus Wasser mit $1H_2O$ in Krystallen vom Schmelzpunkt 81° (CLAUSER, *M.* **22**, 123; vgl. auch LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 360). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (G., K.; G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin (G., K.; G.). Löslich in 856 Tln. Wasser (DENOZZA, *G.* **23** I, 553). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° (D.) oder mit Ätzkali auf 150° bis 200° (G., K.; G.) entsteht Isoeugenolglykolsäure. Durch Einw. von Brom in Chloroform entsteht das Dibromid und bei Nachbehandlung mit Alkali eine indifferente Verbindung $C_{12}H_{13}O_5Br_3$ (?) (Nadeln vom Schmelzpunkt 153—154°) (C.). — Salze. $NaC_{12}H_{13}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Spieße. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol (S.). — $KC_{12}H_{13}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (C.). — $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Azurblaue Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (C.). —

$AgC_{12}H_{13}O_4$. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (C.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_4)_2+2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (C.). — $Zn(C_{12}H_{13}O_4)_2+4H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser (C.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der Eugenolglykolsäure mit 8%iger methylalkoholischer Salzsäure (CLAUSER, *M.* **22**, 129). — F: 43°. Kp_{19}: 161—164°.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Eugenolglykolsäure mit absol. Alkohol und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 65393; *Frdl.* **3**, 866; CLAUSER, *M.* **22**, 130). — F: 36—37°; Kp_{19}: 200—205° (C.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (H. F.).

Amid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Eugenolglykolsäurealkylester durch Schütteln mit konz. Ammoniak (H. F., D. R. P. 65393; *Frdl.* **3**, 866; CLAUSER, *M.* **22**, 131). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (H. F.; C.). — Gibt mit Formaldehyd und sekundären aliphatischen Aminen Verbindungen der Formel $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NRR'$ (EINHORN, D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281).

Oxymethylamid $C_{13}H_{17}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure-[bis-oxymethyl-amid] (s. u.) durch Abspaltung von Formaldehyd, z. B. beim Umkrystallisieren aus Benzol (E., D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281). — Nadeln. F: 90—91°.

Bis-oxymethyl-amid $C_{14}H_{19}O_5N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure-amid und wäßr. Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat (E., D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281). — Krystalle. F: 57°. — Verliert leicht, z. B. beim Umkrystallisieren aus Benzol, Formaldehyd unter Bildung von Eugenolglykolsäure-oxymethylamid (s. o.).

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyfumarsäure $C_{14}H_{14}O_6 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1186). — Gelbliche Platten (aus Wasser). F: 172—173° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Diäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäurediäthylester zu einer heißen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in einem Überschuß von Eugenol (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1186). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 231—232°. D_{21}^{21}: 1,1256.

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Eugenol und Chlorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Pyridin (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 46). — **Kaliumsalz.** Blättchen. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylschwefelsäurechlorid auf wäßr.-alkal. Eugenollösung (BAYER & Co., D. R. P. 73165; *Frdl.* **3**, 865). — Flüssig. Kp: 240° (Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf.

Phosphorigsäure-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolphosphorigsäure $C_{10}H_{13}O_4P = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot P(OH)_2$. *B.* Entsteht neben Eugenolanhydrid beim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3; man erhitzt das Produkt auf 130° und entzieht dem Rückstande das Eugenolanhydrid durch Äther (OESER, *A.* **131**, 280). — Gelbes Pulver. Kaum löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in siedendem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. — Reduziert Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Phosphorsäure-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolphosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Tln. $POCl_3$ auf 1 Tl. Eugenol und Zerlegung des entstandenen Chlorides mit Pottaschelösung (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 98522; *C.* **1898** II, 950). — Die wasserhaltige Säure krystallisiert aus Benzol oder Äther in feinen, konzentrisch verwachsenen Nädelchen und schmilzt bei 46—50°. Die wasserfreie Säure krystallisiert aus trocknem Benzol in derben kurzen Prismen, welche bei 105° schmelzen und an der Luft zerfließen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. — Geht durch Erhitzen mit verd. wäßr. Alkali in Isoeugenolphosphorsäure und mit alkoh. Alkali in Isoeugenol und Phosphorsäure über. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die sauren Alkalisalze in Alkohol schwer löslich.

Phosphorsäure-tris-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolphosphat $C_{30}H_{33}O_7P = [CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_3PO$. *B.* Man trägt 15 g $POCl_3$ in eine gekühlte Lösung von 5 g Eugenol in 80 ccm Natronlauge (D: 1,25) ein und extrahiert mit Äther (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2456; E., D. R. P. 74748; *Frdl.* **3**, 866). — Braungelbes Öl.

eso-Brom-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol (Bromeugenolmethyläther) $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Bromeugenolmethyläther-dibromid (S. 922—923) mit Zink in alkoh. Lösung (WASSERMANN, *C. r.* **88**, 1206; *J.* **1879**, 520). — Flüssig. Kp_{40}: 185° (W., *Bl.* [2] **32**, 3; HELL, *B.* **28**, 2084); Kp_{20}: 190°; D^0: 1,3959 (W., *C. r.* **88**, 1206; *J.* **1879**, 520).

eso-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol (Bromeugenoläthyläther) $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Bromeugenoläthyläther-dibromid (S. 923) mit Alkohol und Zink (W., *A.* **179**, 385). — Prismen. F: 48°.

2.5-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol (Dibromeugenol) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer heißen alkoh. Lösung des Dibromeugenol-dibromids (S. 923) mit Zinkstaub (CHASANOWITZ, HELL, *B.* **18**, 824). — Prismen (aus Alkohol). F: 59°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Salze: v. BOYEN, *B.* **21**, 1393. — $NH_4C_{10}H_9O_2Br_2$. — $NaC_{10}H_9O_2Br_2$. — $KC_{10}H_9O_2Br_2$. — $Pb(C_{10}H_9O_2Br_2)_2 + HO\cdot PbC_{10}H_9O_2Br_2$.

2.5-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol (Dibromeugenolmethyläther) $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dibromeugenol, gelöst in verd. Natronlauge, mit überschüssigem Methyljodid (HELL, *B.* **28**, 2083). — Blätter (aus Alkohol). F: 29,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

2.5-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol (Dibromeugenoläthyläther) $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (HELL, *B.* **28**, 2086). — F: 20° (H.). — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Dibromisoeugenoläthyläther (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1131).

2.5-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol (Dibromeugenolacetat) $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromeugenol und Acetylchlorid (v. BOYEN, *B.* **21**, 1395). — Prismen (aus Äther). F: 66°.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, eso-Tribrom-eugenol $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Tribromeugenol-dibromid (S. 924) mit Zinkstaub und Alkohol (HELL, *B.* **28**, 2085). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74°.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol (Nitroeugenol) $C_{10}H_{11}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *Darst.* Man versetzt die Lösung von 10 g Eugenol in 500 ccm Äther mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und fällt dann durch alkoh. Kali erst KNO_3 und dann Nitroeugenolkalium aus; das Kaliumsalz zerlegt man durch verd. Schwefelsäure und krystallisiert das freie Nitroeugenol aus Ligroin um (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **3**, 388). — Dem Kaliumdichromat täuschend ähnliche Krystalle. Triklin pinakoidal (DITSCHEINER, *M.* **3**, 388; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 602). F: 43—44°. Unzersetzt destillierbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch Zinn und Salzsäure in das 1^2 oder 1^3-Chlor-4-oxy-3-methoxy-5-amino-1-propyl-benzol übergeführt. — Kaliumsalz. Metallglänzende Krystalle. Löst sich mit orangeroter Farbe in Wasser. — Bariumsalz. Flockiger Niederschlag.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol (Nitroeugenolacetat) $C_{12}H_{13}O_5N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Nitroeugenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **3**, 391). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin (DITSCHEINER, *M.* **3**, 391; vgl. *Groth. Ch. Kr.* **4**, 603 Anm. 56). F: 61°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzoesäure.

Nitroeugenolglykolsäure $C_{12}H_{13}O_6N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 10 g Eugenolglykolsäure in 120 ccm Eisessig und fügt bei 15° 4 ccm rote rauchende Salpetersäure hinzu (CLAUSER, *M.* **22**, 140). — Nadeln. F: 115—116°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig.

x.x-Dinitro-3-oxy-4-carboxymethoxy-1-allyl-benzol $C_{11}H_{10}O_8N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 10 g Eugenolglykolsäure in 100 ccm Eisessig und fügt bei 25° 10 ccm rauchende Salpetersäure hinzu (C., *M.* **22**, 141). — Goldgelbe Nadeln. F: 154° (Zers.). Löst sich nur in alkal. Lösungsmitteln.

6. Derivat eines ***β-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-propylens*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_3H_4\cdot OH$ ***mit ungewisser Lage der Doppelbindung.***

4.1²-Dimethoxy-1-propenyl-benzol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ oder **4.1²-Dimethoxy-1-allyl-benzol** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Aus 1^3-Jod-4.1^2-dimethoxy-1-propyl-benzol und alkoh. Kalilauge in der Siedehitze (DAUFRESNE,

C. r. **145**, 877; *Bl.* [4] **3**, 328; *A. ch.* [8] **13**, 428). — Kp_{15}: 144—145°; Kp_{760}: 262—264° (korr.). D°: 1,073. — Wird durch 20%ige Schwefelsäure zu Methyl-anisyl-keton verseift.

7. ***2.4-Dioxy-1-isopropenyl-benzol, 4-Isopropenyl-resorcin*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2$: $C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4-methoxy-1-isopropenyl-benzol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von β-[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-crotonsäure $HO_2C\cdot CH$: $C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (v. PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2132). — Flüssig. Siedet zwischen 245° und 250°. Unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge.

8. ***2.5-Dioxy-1-isopropenyl-benzol, 2-Isopropenyl-hydrochinon*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt β-Oxy-β-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propan (S. 1124) in das entsprechende Chlorid über und erhitzt dieses mit Pyridin auf 125° (KLAGES, *B.* 37, 3997). Bei der Destillation des β-Oxy-β-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propans unter Atmosphärendruck (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **38**, 792). — Flüssig. Kp: 241° (KAU., B.); Kp_{15}: 124—125° (KL.). D_{25}^{25}: 1,0343 (KAU., *Ph. Ch.* **55**, 555); D_4^{17}: 1,0382 (KL.). n_D: 1,536 (KL.). Der Dampf leuchtet unter dem Einfluß von Tesla-Strömen blau (KAU., B.). Die Lösungen in Alkoholen fluorescieren blau bis violett (KAU., B.; KAU.). Magnetische Rotation: KAU. — Wird von Natrium und Alkohol zu 2.5-Dimethoxy-1-isopropyl-benzol reduziert (KL.).

9. ***3.4-Dioxy-1-isopropenyl-benzol, 4-Isopropenyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-1-isopropenyl-benzol, Pseudoeugenol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von β-Oxy-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan unter gewöhnlichem Druck (Ausbeute gering) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 733). — F: ca. 20° (B., T., *Bl.* [4] **3**, 733). Kp_{760}: 257—258°; D^{15}: 1,0832; n_D^{15}: 1,5595 (B., T., *C. r.* **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 733).

3.4-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzol, Pseudoeugenolmethyläther $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2$: $C(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 3—4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther auf Veratrumsäureäthylester bei Wasserbadtemperatur (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 734). Durch Destillation von Dimethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol unter gewöhnlichem Druck (B., T., *Bl.* [4] **3**, 734). — F: 36° (B., T., *Bl.* [4] **3**, 734). Kp: 253° bis 254°; D^{15}: 1,051 (B., T., *C. r.* **139**, 140); D^{27}: 1,045; n_D^{27}: 1,556 (B., T., *Bl.* [4] 3, 734). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 3.4-Dimethoxy-1-isopropyl-benzol, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton (B., T., *C. r.* **141**, 596). Nimmt in äther. Lösung bei der Einw. von Jod und gelbem HgO ein Molekül IOH auf unter Bildung eines Jodhydrins; dieses geht bei der Einw. von HgO oder $AgNO_3$ in Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton über; schüttelt man die äther. Lösung des Jodhydrins mit gepulvertem Kaliumhydroxyd, so erhält man ein Produkt, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Schütteln mit Natriumdisulfit α-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propionaldehyd liefert (B., T., *C. r.* **141**, 596; *Bl.* [4] **3**, 734).

10. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ ist die Enolform des 4-Methoxy-hydratropaaldehyds $OHC\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, Syst. No. 748.

α-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Syst. No. 748) und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriummethylat (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 630). Durch Einw. von gelbem HgO auf β-Jod-α-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (S. 927) in Äther unter Abspaltung von HI und Umlagerung (T., *C. r.* **145**, 595; *Bl.* [4] 1, 1212). — Kp: 262° bis 264°. D°: 1,073; $D_4^{15,7}$: 1,0615. — Reduziert $KMnO_4$ sofort in der Kälte. Addiert 2 At.-Gew. Brom. Geht unter dem Einfluß von verd. Säuren, z. B. Salpetersäure oder heißer Schwefelsäure in 4-Methoxy-hydratropaaldehyd über.

α-Äthoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von gelbem HgO auf β-Jod-α-äthoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan in Äther unter Abspaltung von HI und Umlagerung (T., *C. r.* **145**, 595; *Bl.* [4] 1, 1212). — Kp: 269—271°. D°: 1,044. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. Geht unter dem Einfluß von verd. Salpetersäure in 4-Methoxy-hydratropaaldehyd über.

α-Acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (s. o.) und Essigsäureanhydrid

auf dem Wasserbade (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* 144, 926; 145, 630). — Kp_{13}: 164—165°; Kp: 288°. D^0: 1,124; $D_4^{16,6}$: 1,111. $n_D^{16,6}$: 1,5409. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. Reduziert $KMnO_4$ in der Kälte. Regeneriert beim Verseifen α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen.

11. ***1.2-Dioxy-hydrinden*** (Hydrindenglykol) $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Inden (Bd. V, S. 515) mit verd. $KMnO_4$-Lösung unter Eiskühlung (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* 32, 30). — Nadeln (aus Benzol). F: 98—99°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure β-Hydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CO$ (Syst. No. 644).

2-Oxy-1-methoxy-hydrinden $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CH_3)}{CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Durch ¼-stdg. Kochen von 1-Chlor-2-oxy-hydrinden (S. 574) mit methylalkoholischem Natriummethylat (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* 32, 30). — Zähflüssiges Öl. $Kp_{13,5}$: 150—151°. D^{30}: 1,12. — Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure β-Hydrindon und die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CO}>CH_2$ (Syst. No. 656).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-1-[1¹-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$ ***oder 2.5-Dioxy-1-[α-ätho-vinyl]-benzol*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_2H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ oder $CH_2:C(C_2H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation des aus Methyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-keton und Äthylmagnesiumjodid erhältlichen Carbinols oder seines Chlorids (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* 38, 792). — Öl. Kp: 254—255°. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach violett.

2. ***α-Oxy-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3-C_6H_3(OH)-C(CH_3):CH\cdot OH$.

Verbindung $C_{12}H_9O_5NBr_4 = CH_3\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):CBr\cdot O\cdot NO_2$ s. bei α-Oxo-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen $CH_3-C_6H_3(OH)-C(CH_3):CO$, Syst. No. 749.

3. ***5.8-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), ar. Tetrahydro-α-naphthohydrochinon*** $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von ar. Tetrahydro-α-naphthochinon mit SO_2 (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* 23, 1132). — Prismen. F: 172—172,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol usw.

4. ***1.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (?)*** (Tetrahydronaphthylenmetaglykol) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)-CH_2}{CH_2-\!-\!-CH\cdot OH}$ (?). *B.* Entsteht neben Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-O}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619) beim Zutröpfeln einer Lösung von 28 g $KMnO_4$ und 2,5 g Soda in 875 g Wasser zu 10 g 2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) in 2 Liter Wasser (BAMBERGER, LODTER, *B.* 26, 1840; *A.* 288, 107). Entstand einmal aus Tetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH}{CH_2-CH}>O$ und alkoh. Kalilauge (B., L.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49°. Kp_{20}: 175—178°. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Naphthalin.

5. ***1.x-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** (x = 2, 3 oder 4) $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_4>C_4H_6(OH)_2$.

x.x-Dichlor-1.x-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (x, x, x = 2, 3, 4) („Dichlornaphthydrenglykol") $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ = C_6H_4>$C_4H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Bei zweitägigem Kochen von 3 Tln. Naphthalintetrachlorid mit 100 Tln. Wasser (GRIMAUX, *Bl.* [2] **18**, 207; *C. r.* **75**, 352). — Kleine Krystalle (aus wäßr. Alkohol); undeutliche, große Prismen (aus Äther). F: 155—156° (G., *C. r.* **75**, 353). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Tln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (G., *Bl.* [2] **18**, 207; *C. r.* **75**, 352). — Verkohlt größtenteils bei der Destillation, indem zugleich etwas Chlornaphthol (S. 664) entsteht (G., *Bl.* [2] **18**, 210; *C. r.* **75**, 354). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird alles Chlor als HCl eliminiert, und es entsteht 1.4-Dioxy-naphthalin(?) (G., *Bl.* [2] **19**. 398). Geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Phthalsäure über (G., *Bl.* [2] **18**, 211; *C. r.* **75**, 355). Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in α-Naphthol übergeführt (G., *Bl.* [2] **19**. 396). Zerfällt beim Destillieren mit Salzsäure in Chlornaphthol und Salzsäure (G., *Bl.* [2] **18**, 209; *C. r.* **75**, 353).

Diacetat $C_{14}H_{14}O_4Cl_2 = C_{10}H_8Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus „Dichlornaphthydrenglykol" (s. o.) und Acetylchlorid (G., *Bl.* [2] **18**, 207; *C. r.* **75**, 353). — Blättchen. F: 130—131°. Löslich in Alkohol und Äther.

6. ***2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydride-(1.2.3.4)*** (Tetrahydronaphthylenglykole) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH\cdot OH \atop CH_2\cdot CH\cdot OH}$.

a) ***2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) vom Schmelzpunkt 135° cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_{12}O_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_2, HC·OH, HC·OH, CH_2]. Zur Konfiguration vgl. LEROUX, *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 511. — *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 5 g Tetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH}\rangle O$ mit 32 g verd. Essigsäure (1 : 15) auf 100°, neben wenig Naphthalin; entsteht aus Tetrahydronaphthylenoxyd auch beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder bei 24-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 : 3), ferner beim Kochen mit verd. Alkalien (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 95; vgl. B., Lo., *B.* **26**, 1837). Entsteht neben wenig Naphthalin und β-Naphthol beim Kochen von 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit verd. Kalilauge (B., Lo., *A.* **288**, 96). Beim Kochen des 3-Jod-2-oxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) mit verd. Kalilauge (LE., *A. ch.* [8] **21**, 511). Entsteht neben Tetrahydronaphthylenoxyd und wenig Naphthalin beim Kochen von 2.3-Dibrom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 494) mit Pottaschelösung (B., Lo., *A.* **288**, 96; LE., *A. ch.* [8] **21**, 509, 521). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 135° (B., Lo.; LE.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (B., Lo.). Sehr leicht löslich in Chloroform, warmem Wasser und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin; unlöslich in Alkalien (B., Lo.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure o-Phenylendiessigsäure $C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$, Homophthalsäure und Phthalsäure (B., Lo.).

Diacetat $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 98). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Gegenwart von Pyridin (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 511). Entsteht neben dem trans-Isomeren bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das bei 140° schmelzende 2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 972) in Gegenwart von Pyridin (LE., *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 519). Bei der Einw. der theoretischen Menge Silberacetat auf das 2.3-Dibrom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in siedender essigsaurer Lösung (LE., *C. r.* **148**, 933; *A. ch.* [8] **21**, 520). — Prismen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER bei B., Lo.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 376). F: 109,5—110° (B., Lo.), 111° (LE.).

b) ***2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) vom Schmelzpunkt 120°, trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_{12}O_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_2, HC·OH, HO·CH, CH_2]. *B.* Durch Behandeln des 2.3-Dibrom-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) mit überschüssigem Silberacetat in siedender essigsaurer Lösung und Verseifen des entstandenen Estergemisches mit alkoh. Kalilauge, neben dem bei 140° schmelzenden 2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 972); man trennt die beiden Verbindungen durch Krystallisation aus Benzol, in dem die zweite schwerer löslich ist (LEROUX, *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 513). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Alkohol, heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol und Äther. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Wird durch Chromsäuregemisch zu o-Phenylendiessigsäure oxydiert.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Benzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 515). Neben dem cis-Isomeren bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin auf das bei 140° schmelzende 2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (LE., *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 519). Durch Einw. der theoretischen Menge Silberacetat auf das 2.3-Dibrom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in siedender essigsaurer Lösung, neben dem cis-Isomeren (LE., *C. r.* **148**, 933; *A. ch.* [8] **21**, 520). — Prismen. F: 59°; sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol (LE., *A. ch.* [8] **21**, 515).

c) ***2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) vom Schmelzpunkt 140°, cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) + trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $(C_{10}H_{12}O_2)_2$ = C_6H_4<CH_2·HC·OH·HC·OH·CH_2> + C_6H_4<CH_2·HC·OH·HO·CH·CH_2>. *B.* siehe S. 971 bei der trans-Verbindung (LEROUX, *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 513). Durch Vermischen äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten in kalter Benzollösung (LE., *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 537). — Nadeln. F: 140°. Sublimiert oberhalb 100° in langen wolligen Nadeln. Schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther, leicht in Wasser. Ist in verd. wäßr. Lösung dissoziiert. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen. Zerfällt dagegen bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin in das cis- und das trans-2.3-Diacetoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

d) Derivat eines ***2.3 (?)-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_{10}H_{10}(OH)_2$.

1-Brom-2.3-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (?) $C_{10}H_{11}O_2Br$ = C_6H_4<$CHBr$—$CH\cdot OH$ / CH_2—$CH\cdot OH$> (?). *B.* Entsteht neben Naphthalin und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 44—47°, wenn man (unter Kühlung) ca. 0,9 g Brom, gelöst in Chloroform, in die Lösung von 2,55 g 2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) in Chloroform einträgt und das Reaktionsprodukt mit kochendem Wasser behandelt (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 103; vgl. B., L., *B.* **26**, 1841). — Blätter (aus Chloroform). F: 158,5°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

7. ***x.x-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** (x, x = 1, 2, 3 oder 4), $C_{10}H_{12}O_2$ = C_6H_4>$C_4H_6(OH)_2$.

x.x-Dichlor-x.x-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (x, x, x, x = 1, 2, 3 und 4), („Naphthendichlorhydrin") $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ = C_6H_4>$C_4H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von Naphthalin in überschüssige, ziemlich konz. Unterchlorigsäurelösung (NEUHOFF, *A.* **136**, 342); man läßt 24 Stdn. lang stehen, sättigt dann die Lösung mit NaCl und schüttelt mit Äther aus. — Prismen. Schmilzt bei gelinder Wärme. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt in HCl und 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

4. 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5), 5-Phenyl-hexahydroresorcin $C_{12}H_{16}O_2$

= H_2C<$CH(OH)\cdot CH_2$ / $CH(OH)\cdot CH_2$>$CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 10 g 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) in 250 g absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2341; *A.* **289**, 167). — Blätter (aus Wasser). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 130° einen bei 66—66,5° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Phenyl-cyclohexadien?).

5. 1³.1⁵-Dioxy-1-[1⁴.1⁴-dimetho-penten-(1¹)-yl]-benzol, γ.ε-Dioxy-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$.

B. Durch Reduktion des Aldols aus Zimtaldehyd und Isobutyraldehyd mit Aluminiumamalgam (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1122). — Hellgelbes nelkenartig riechendes Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Diacetat $C_{17}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus γ.ε-Dioxy-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen und Essigsäureanhydrid (M., SP., *M.* **22**, 1123). — Esterartig riechendes Öl.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(3)*** $C_{14}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Methyl-4-[4-methoxy-benzyl]-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-4-anisyl-cyclohexanol-(3) $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man führt 1-Methyl-cyclohexanol-(3) durch Kochen mit Natrium und Toluol in die Natriumverbindung über und setzt diese mit 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in siedendem Toluol um (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 973). Durch Einw. von Natrium und Alkohol auf 1-Methyl-4-anisyl-cyclohexanon-(3) (H., M.). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 93—94°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Alkohol. $[\alpha]_D$: +6° 30′ (0,1025 g gelöst in Alkohol zu 5 ccm).

2. ***1-Methyl-4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(3) (?), Phenyl-[2-oxy-4-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** (?) $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}>CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Kondensation von Benzaldehyd mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Natriumäthylat und wird aus der zwischen 150° und 230° unter 20 mm siedenden Fraktion durch Behandeln mit siedendem Petroläther, in dem es sehr wenig löslich ist, gewonnen (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 302). Entsteht als Nebenprodukt bei 48-stdg. Einw. von mehr als 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-Natrium in Toluol in der Kälte, neben Benzoesäure-[3-methyl-cyclohexyl]-ester, Benzylalkohol und 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 971). — Nadeln (aus Äther). F: 152—153° (T.; H., M.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Petroläther (T.).

Diacetat $C_{18}H_{24}O_4 = C_{14}H_{18}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(3), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 303). — Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°. Leicht löslich in Äther und Petroläther.

7. Di-[d-campher]-pinakon $C_{20}H_{32}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} CH - HC \\ C(OH) - (HO)C \end{smallmatrix}>C_8H_{14}$.

B. Entsteht (neben Campher) durch Einw. von 1 At.-Gew. Magnesium auf äquimolekulare Mengen α-Brom-d-campher und Alkylhaloid (am besten CH_3I) in Äther (MALMGREN, *B.* **36**, 2624). — Flache Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 151°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin.

8. Onocerin, Onocol $C_{26}H_{44}O_2 = C_{26}H_{42}(OH)_2$.

Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. THOMS, *B.* **29**, 2985; *Ar.* **235**, 28. — *V.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, *J.* **1855**, 717). — *Darst.* Man kocht Ononiswurzel mit 90%igem Alkohol aus und behandelt die beim Erkalten der eingeengten Auszüge erhaltenen Abscheidungen mit 60%igem Alkohol, wobei das Onocerin ungelöst bleibt (TH.). — Mikroskopische Prismen (aus absol. Alkohol). F: 232° (TH.). Sublimierbar (v. HEMMELMAYR, *M.* **27**, 186). Unlöslich in Wasser (HL.), schwer löslich in Essigester, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Isoamylalkohol (TH.); 100 Tle. heißer absol. Alkohol lösen 0,25 Tle. (TH.); in heißem Eisessig etwa 10mal leichter löslich als in heißem Alkohol (v. H., *M.* **27**, 185). — Läßt sich in Eisessig durch Kaliumdichromat (TH.) oder Chromsäure (v. H., *M.* **27**, 186) zu Onoketon (Syst. No. 673) oxydieren. Durch weitergehende Oxydation mit Chromsäure in kaltem Eisessig entsteht Onocerinsäure (s. u.), in heißem Eisessig Pseudoonocerinsäure (s. u.) (v. H., *M.* **27**, 189, 191). Zur Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig vgl. v. H., *M.* **28**, 1394. Oxydation mit rauchender Salpetersäure: v. H., *M.* **27**, 193. Wird von Salzsäure und von Alkalien nicht verändert (HL.).

Onocerinsäure $C_{20}H_{30}O_4 = C_{19}H_{29}O_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g Onocerin und 20 g Chromsäure in kaltem Eisessig (v. H., *M.* **27**, 190). — Weiß, amorph; F: 108—120°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; klar löslich in Sodalösung (v. H., *M.* **27**, 190). Einbasisch (v. H., *M.* **28**, 1385). — Einw. von Brom: v. H., *M.* **28**, 1392. Spaltet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat Wasser ab (v. H., *M.* **28**, 1391). — $AgC_{20}H_{29}O_4$. Weißer gallertartiger Niederschlag (v. H., *M.* **27**, 189).

Methylester $C_{21}H_{32}O_4 = C_{19}H_{29}O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Onocerinsäure in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure (v. H., *M.* **28**, 1389). — Amorph. Zerfließt allmählich zwischen 74° und 80°.

Pseudoonocerinsäure $C_{20}H_{30}O_4$. *B.* Aus Onocerin und Chromsäure in heißem Eisessig (v. H., *M.* **27**, 191). — Weiß, amorph. Erweicht bei 80° und schmilzt zusammen, ohne

einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Entspricht in den Löslichkeitsverhältnissen der Onocerinsäure. In kalter Sodalösung und Alkalien nicht klar löslich.

Onocerindiacetat $C_{30}H_{48}O_4 = C_{26}H_{42}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Onocerin mit Essigsäureanhydrid (THOMS, *B.* **29**, 2986; *Ar.* **235**, 31). — Krystalle. Schmilzt gegen 224°.

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. 3.4-Dioxy-1-propinyl-benzol, 4-Propinyl-brenzcatechin $C_9H_8O_2 = CH_3\cdot C\vdots C\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3-Methoxy-4-äthoxy-1-propinyl-benzol $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C\vdots C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1²-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol und Natriumäthylat (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 679). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther in der Wärme, schwer in der Kälte. — Addiert 2 At.-Gew. Brom.

2. Gurjuturboresinol $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$ s. bei Gurjunbalsam, Syst. No. 4745.

3. Arnidiol $C_{28}H_{46}O_2 = C_{28}H_{44}(OH)_2$ oder $C_{29}H_{48}O_2 = C_{29}H_{46}(OH)_2$. *V.* In den Blüten von Arnica montana L. (KLOBB, *C. r.* **138**, 764; **140**, 1700). — *Darst.* Man digeriert die Blüten zweimal je 14 Tage lang mit niedrig siedendem Petroläther, entfernt das Lösungsmittel, verdünnt den Rückstand mit viel heißem Aceton und läßt die Kohlenwasserstoffe auskrystallisieren. Darauf destilliert man das Aceton ab, verseift das zurückbleibende Öl mit alkoh. Kalilauge, verjagt den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert das überschüssige Kali durch CO_2, äthert die Flüssigkeit aus, engt die äther. Lösung stark ein und überläßt sie der Krystallisation (K., *C. r.* **138**, 764). Reinigung des Arnidiols durch Umlösen aus Aceton oder aus Eisessig: K., *Bl.* [3] **33**, 1076. — Krystalle von rhomboedrischem Habitus (aus Alkohol), welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, diesen zwischen 115° und 120° verlieren und dann bei 249—250° (korr.) schmelzen; sublimiert bei höherer Temperatur (K., *C. r.* **138**, 765). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{15}$: +62,8° (in 1,26%iger Acetonlösung); zeigt die Farbenreaktionen der Phytosterine (K., *C. r.* **138**, 765).

Diacetat $C_{32}H_{50}O_4 = C_{28}H_{44}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ oder $C_{33}H_{52}O_4 = C_{29}H_{46}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Arnidiol mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° (K., *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **33**, 1077). — Wurde aus Alkohol meist in Oktaedern vom Schmelzpunkt 181—183° (MAQUENNEscher Block), einmal in Prismen vom Schmelzpunkt 100—101°, bisweilen auch in amorphen, undurchsichtigen Kugeln erhalten. $[\alpha]_D$: +74,2° (in 4%iger Benzollösung).

4. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{50}O_2$.

1. ***Brein*** $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$. *V.* Im Manila-Elemiharz (VESTERBERG, *B.* **39**, 2468). — *Darst.* Man dampft die beim Umkrystallisieren des rohen Amyrins (vgl. S. 593) gewonnenen alkoh. Mutterlaugen zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Alkohol von 80—85 Vol.-Proz. aus und krystallisiert die aus der alkoh. Lösung sich ausscheidenden Krystalle aus Benzol um (V., *B.* **39**, 2468). — Prismen (aus Alkohol); an der Luft verwitternde Blättchen (aus Benzol) mit ca. 2 Mol. Benzol. F: 216—217°. Löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Alkohol. 100 Tle. Alkohol von 97,5 Vol.-Proz. lösen bei 14,2° 2,7 Tle. $[\alpha]_D^{15,5}$: +65,5° (1,008 g in 100 ccm Alkohol). — Gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen schwarzbraun wird (Unterschied von Amyrin).

Diacetat $C_{34}H_{54}O_4 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Breins mit Essigsäureanhydrid (V., *B.* **39**, 2470). — Tafeln (aus heißem Ligroin). F: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig und kaltem Ligroin. — Entfärbt Bromlösung unter Bromwasserstoffentwicklung.

2. ***Faradiol*** $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$ oder $C_{31}H_{52}O_2 = C_{31}H_{50}(OH)_2$ oder $C_{29}H_{46}O_2 = C_{29}H_{44}(OH)_2$. *V.* In den Blüten von Tussilago Farfara L. (KLOBB, *C. r.* **149**, 999). — (Anscheinend rhombische) Prismen mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus Alkohol), rechtwinkelige, an der Luft verwitternde Tafeln (aus Aceton). Schmilzt alkoholhaltig bei 209—211°, nach längerem Erhitzen auf 115—120° bei 238°. $[\alpha]_D^{20}$: +45,1° (in 1,25%iger Acetonlösung), +41,0° (in 2%iger Chloroformlösung).

Diacetat $C_{34}H_{54}O_4 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ oder $C_{35}H_{56}O_4 = C_{31}H_{50}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ oder $C_{33}H_{50}O_4 = C_{29}H_{44}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Scheint in 2 Formen zu existieren: warzenförmige Krystallaggregate (aus Methylalkohol), die sich später in sechseckige Platten verwandeln. F: 140° bis 145°; $[\alpha]_D$: +63,6° (in 4%iger Benzollösung) (KLOBB, *C. r.* **149**, 1000).

Dipropionat $C_{36}H_{58}O_4 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$ oder $C_{37}H_{60}O_4 = C_{31}H_{50}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$ oder $C_{35}H_{54}O_4 = C_{29}H_{44}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 155° bis 158°; $[\alpha]^D$: +62,3° (in 3%iger Benzollösung) (K., *C. r.* **149**, 1001).

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-naphthalin, β-Naphthohydrochinon, Hydro-β-naphthochinon*** $C_{10}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von β-Naphthochinon mit Jodwasserstoffsäure (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 53; *A.* **189**, 155). Durch Behandeln von β-Naphthochinon mit gesättigter wäßr. schwefliger Säure in der Kälte (ST., G.; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 58). — *Darst.* Aus β-Naphthochinon mit schwefliger Säure: PAUL, *Z. Ang.* **10**, 24. Darstellung im großen aus α-Nitroso-β-naphthol: P., *Z. Ang.* **10**, 47. — Blättchen. Schmilzt bei etwa 60° (L., J.). Löslich in Alkalien mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe (L., J.). — 1.2-Dioxy-naphthalin wird von $FeCl_3$ zu β-Naphthochinon oxydiert (ZINCKE, *A.* **268**, 275). Setzt sich mit 1 Mol.-Gew. Benzochinon zu β-Naphthochinon und Hydrochinon um; liefert mit 1/2 Mol.-Gew. Benzochinon neben Hydrochinon die Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812), die auch aus äquimolekularen Mengen 1.2-Dioxy-naphthalin und β-Naphthochinon entsteht (SIEGMUND, *M.* **29**, 1093, 1095, 1097). Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen mit CO_2 auf 130—150° 3.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 57). Über Farbstoffe aus 1.2-Dioxy-naphthalin und Nitrosodialkylanilinsulfonsäuren bezw. Nitrosomonobenzylanilinsulfonsäure vgl. BAYER & Co., D. R. P. 59034, 62174; *Frdl.* **3**, 371, 372. Über blaue Oxazinfarbstoffe aus 1.2-Dioxy-naphthalin bezw. dessen Sulfonsäuren und Nitroso- bezw. Amino-m-oxydialkylanilinen vgl. B. & Co., D. R. P. 77120, 80744; *Frdl.* **3**, 394; **4**, 485. Kondensation mit Aminodimethylanilinthiosulfonsäure zu einem blauen Thiazinfarbstoff: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 96690; *C.* **1898 II**, 318. Kondensiert sich mit Tetraalkyldiaminobenzophenonen zu Farbstoffen, die chromgebeizte Wolle oder Baumwolle graublau färben (B. A. S. F., D. R. P. 59868; *Frdl.* **3**, 147). 1.2-Dioxy-naphthalin gibt mit Diazoverbindungen beizenfärbende Azofarbstoffe (WITT, D. R. P. 49979; *Frdl.* **2**, 333), z. B. mit Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol 1.2-Dioxy-4-benzolazo-naphthalin (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 82). Liefert mit Isatinchlorid den Farbstoff $C_{10}H_5(:O)^4(OH)^3\left(:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4\right)^1$ (FRIEDLÄNDER, *B.* **42**, 1060). — 1.2-Dioxy-naphthalin wirkt stark ätzend auf die Haut (L., J.).

2-Oxy-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-naphthalin in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat unter Zusatz von $NaHCO_3$, neben 1.2-Dimethoxy-naphthalin und dem (nicht isolierten, sehr oxydabeln) 1-Oxy-2-methoxy-naphthalin (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 283). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 90,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

1.2-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-naphthalin in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat unter Zusatz von $NaHCO_3$, neben den Monomethyläthern (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 282). — Farblose Krystalle. F: 31°. Kp: 278—280°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Gibt mit Pikrinsäure in Alkohol oder Benzol eine in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 97° krystallisierende Verbindung.

1.2-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.2-Dioxy-naphthalin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KORN, *B.* **17**, 3025). — Blättchen (aus Eisessig). F: 104—106°. Leicht löslich.

3-Chlor-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_2Cl = HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine eisessigsaure Lösung von 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (ZINCKE, *B.* **19**, 2498). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—117°.

3.4-Dichlor-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot OH$. *B.* Man trägt eine eisessigsaure Lösung von 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) in überschüssige wäßrige, schwach erwärmte schweflige Säure ein und kocht bis zur Farblosigkeit (ZINCKE, *B.* **19**, 2500). — Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

6-Brom-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_2Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-naphthochinon-(1.2) mit wäßr. schwefliger Säure (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 55). —

Nädelchen. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Löslich in warmem Benzol und Chloroform. Wird durch Natronlauge intensiv grün, durch Eisenchlorid violett gefärbt.

4.6-Dibrom-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = HO\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) durch wäßr. schweflige Säure bei 120—130° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 13). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Wird durch Natronlauge oder Eisenchlorid grünviolett gefärbt.

3-Nitro-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_4N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Übergießen eines Gemisches aus 8 Tln. 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) und 40 Tln. Wasser mit 15 Tln. Zinnchlorürlösung (40 g Zinn in 100 ccm), die vorher mit 15 Tln. konz. Salzsäure und 80 Tln. Wasser verdünnt wurden (GROVES, *Soc.* **45**, 299). Man schüttelt 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) in einer frisch gesättigten SO_2-Lösung und erwärmt vorsichtig auf 100° (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 12). — Rote Tafeln (aus Benzol oder Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 152—153° (ZI., N.), 159,5° (ZÄRTLING, *B.* **23**, 178). Sublimiert in langen roten Nadeln (ZÄ.). Schwer löslich in siedendem Wasser (ZÄ.), leicht löslich in Alkohol oder Essigsäure (G.). — Wird durch wenig Chromsäuregemisch oder verd. Salpetersäure zu 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) oxydiert; mit überschüssiger Salpetersäure entsteht Phthalsäure (G.). Mit Eisenchlorid entsteht ein krystallisiertes, bronzegrünes Chinhydron (G.).

Diacetat $C_{14}H_{11}O_6N = C_{10}H_5(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-1.2-dioxy-naphthalin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZI., N., *A.* **295**, 12 Anm.). — Orangefarbene Blättchen. F: 196—197°.

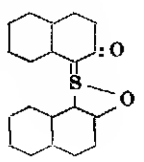
Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{14}O_2S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

a) ***Hochschmelzende Form, Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215°*** $C_{20}H_{14}O_2S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3372. — *B.* Entsteht neben dem entsprechenden Disulfid beim Kochen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol mit einer wäßr. Lösung von 3—4 Mol.-Gew. NaOH und überschüssigem Schwefel (LANGE, *B.* **21**, 261; HENRIQUES, *B.* **27**, 2998). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Naphthol und Schwefel auf ca. 170° unter allmählichem Zusatz von Bleioxyd (O., *B.* **21**, 3559; vgl. DAHL & Co., D. R. P. 35788; *Frdl.* **1**, 537), am besten in Nitrobenzol (ULLMANN, BÜHLER, *C.* **1906** I, 59). Beim Eintröpfeln einer Lösung von SCl_2 in Schwefelkohlenstoff in ein Gemisch aus β-Naphthol und Schwefelkohlenstoff (TASSINARI, *G.* **17**, 94). Neben anderen Produkten bei der Einw. von S_2Cl_2 auf β-Naphthol in Benzol (O., *B.* **23**, 3364) oder in Chloroform (HENRIQUES, *B.* **27**, 2993). Aus dem isomeren Bis-[2-oxy-naphthyl (1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 152° (S. 978) durch Erwärmen mit Alkalien (H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 211° (H.), 214° (U., B.), 214—215° (T.), 215° (O.). Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Äther und Benzol, leichter in siedendem Alkohol (O.), am leichtesten in Essigester und Amylalkohol (H.). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure wird Phthalsäure gebildet (O., *B.* **23**, 3360). Bis-oxynaphthyl-sulfid wird durch Silbernitrat und alkoh. Ammoniak, in alkoh. Lösung durch HgO (O.), durch rotes Blutlaugensalz + Natronlauge (HENRIQUES, *B.* **27**, 2999), sowie schließlich durch Jod-Jodkaliumlösung (SCHILLER-WECHSLER, D. R. P. 64816; *Frdl.* **3**, 990) zu Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid $C_{20}H_{12}O_2S$ (s. u.) oxydiert. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 240° entsteht 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') (O., *B.* **21**, 3562). Gibt mit $POCl_3$ in Xylollösung bei 110° Naphthoxthin $C_{10}H_6<^{S}_{O}>C_{10}H_6$ (MAUTHNER, *B.* **39**, 1345). Konz. Ammoniak erzeugt bei 160° β-Naphthol, bei 200° daneben viel β-Naphthylamin (O., *B.* **23**, 3357). Bis-oxynaphthyl-sulfid liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2.4-Diamino-toluol auf 180—190° Aminonaphthacridin (U., B.). Reagiert mit Diazoniumverbindungen unter Abspaltung von Schwefel und Bildung der normalen Azofarbstoffe des β-Naphthols (HENRIQUES, *B.* **27**, 2996). Konz. Schwefelsäure löst Bis-oxynaphthyl-sulfid langsam mit blaugrüner Farbe (H.). — $(NaC_{10}H_6O)_2S + 6H_2O$. Dicke Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (O., *B.* **23**, 3356). — $PbC_{20}H_{12}O_2S$. Amorpher Niederschlag (H.).

Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid[1] $C_{20}H_{12}O_2S$, vielleicht [Strukturformel: zwei Naphthalinkerne, über ·O—O· und S verbrückt][2]. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215° (s. o.) in alkoh. Ammoniak mit 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3358).

[1]) Nach LESSER (Privatmitteilung) sind die Verbindungen von ONUFROWICZ und von HENRIQUES identisch.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist für obige Verbindung die nebenstehende Formel wahrscheinlich gemacht worden (vgl. HINSBERG, *J. pr.* [2] **91**, 312; LESSER, GAD, *B.* **56**, 963).



Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215° und HgO (O.). Aus einer alkal. Lösung des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfids vom Schmelzpunkt 215° durch Zusatz von Kaliumferricyanid (HENRIQUES, *B.* **27**, 2999; SCHILLER-WECHSLER, D. R. P. 64816; *Frdl.* **3**, 990) oder Jod-Jodkaliumlösung (SCH.-W.). — Hochrote Krystalle. F: 155° (H.), 164° (O.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (H.). Besitzt keine sauren Eigenschaften (H.). Unverändert löslich in Essigsäureanhydrid (O.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (H.). — Wird durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub zu Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 152° (s. S. 978) reduziert (H.). Wird durch warme Natronlauge nicht verändert (O.). Liefert ein Phenylhydrazon (s. u.) und reagiert leicht mit Hydroxylamin (H.).

Bis-phenylhydrazon[1]) aus Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid $C_{32}H_{24}N_4S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:)_2C_{20}H_{12}S$. *B.* Aus Dehydro-[bis-oxynaphthyl-sulfid] und der gleichen Menge Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (HENRIQUES, *B.* **27**, 3000). Ziegelrote Nadeln. F: 184°. Ziemlich schwer löslich.

Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{18}O_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Aus β-Naphthol-methyläther, Thionylchlorid und etwas $AlCl_3$ in Äther (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2545). — Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Benzol, schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{24}H_{22}O_2S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Aus dem Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215°, Kali und Äthyljodid (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3356). Aus β-Naphthol-äthyläther und Thionylchlorid in Äther in Gegenwart von etwas $AlCl_3$ (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2546; vgl. HENRIQUES, *B.* **27**, 2999). — Wachsglänzende Nadeln (aus heißem Benzol). F: 189° (O.). 195° (L., M.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol (O.). — Wird von rauchender Salpetersäure (und Eisessig) in Äthyl-[5.8-dinitro-naphthyl-(2)]-äther umgewandelt (O.).

Dinitro-bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 235° $C_{24}H_{20}O_6N_2S = (C_2H_5 \cdot O)_2C_{20}H_{10}S(NO_2)_2$. *B.* Aus Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-sulfid mit Eisessig und rauchender Salpetersäure im Kältegemisch; man gießt nach einigen Stunden in Eiswasser und löst den Niederschlag in heißem Benzol; beim Erkalten fällt das Dinitro-bis-äthoxynaphthyl-sulfid vom Schmelzpunkt 235° aus, gelöst bleibt das Isomere vom Schmelzpunkt 202° (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3362). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 235°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol.

Dinitro-bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 202° $C_{24}H_{20}O_6N_2S = (C_2H_5 \cdot O)_2C_{20}H_{10}S(NO_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe dünne Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 202°; leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol (O., *B.* **23**, 3363).

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{24}H_{18}O_4S = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Durch Acetylierung des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfids vom Schmelzpunkt 215° mit siedendem Essigsäureanhydrid (O., *B.* **21**, 3561) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HENRIQUES, *B.* **27**, 2997). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (O.), 193° (H.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol (O.).

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{14}O_2S_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3372. — Neben Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid beim Kochen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol mit 3—4 Mol.-Gew. Natronlauge und überschüssigem Schwefel (LANGE, *B.* **21**, 261; vgl. HENRIQUES, *B.* **27**, 2999). Bei 1-tägigem Erhitzen von 250 g β-Naphthol mit 55 g Schwefel auf 175—180° (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3363). Entsteht neben Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und -tetrasulfid aus β-Naphthol bei der Einw. von S_2Cl_2 in Chloroform (H., *B.* **27**, 2993). Neben Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid aus β-Naphthol in Benzol mit S_2Cl_2 oder S_2Br_2 (O.). — Schwefelgelbe dünne Nadeln (aus Benzol). F: 166° (H.), 169° (O.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol und in Äther (O.). — Kupferpulver erzeugt bei 240° 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') (O.). Beim Kochen mit Natronlauge und Schwefel entsteht Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-tetrasulfid (H., *B.* **27**, 2997). — $PbC_{20}H_{12}O_2S_2$. Orangefarbener Niederschlag (H.).

Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{24}H_{22}O_2S_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, Äthyljodid und KOH in Alkohol (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3367). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 158,5°.

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{24}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (O., *B.* **23**, 3367)

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat HINSBERG (*J. pr.* [2] **91**, 312; vgl. auch LESSER, GAD, *B.* **56**, 968) nachgewiesen, daß in dieser Verbindung ein Monophenylhydrazon vorliegt.

oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *B.* **27**, 2998). — Undeutlich krystallinische Masse. F: 140° (O.). 194° (H.).

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-tetrasulfid $C_{20}H_{14}O_2S_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S_4\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Entsteht neben $C_{20}H_{14}O_2S$ und $C_{20}H_{14}O_2S_2$ beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2, gelöst in Chloroform, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol in 5 Tln. Chloroform (HENRIQUES, *B.* **27**, 2997). — Entsteht auch bei längerem Kochen von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, gelöst in Kalilauge, mit überschüssigem Schwefel (H.). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwerer in Alkohol. Spaltet beim Kochen mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung Schwefel ab. — $PbC_{20}H_{12}O_2S_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-tetrasulfid $C_{24}H_{18}O_4S_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2S_4$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-tetrasulfid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *B.* **27**, 2997). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 164°.

b) ***Niedrigschmelzende Form, Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 152°, Iso-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid*** $C_{20}H_{14}O_2S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$[1]). *B.* Beim Kochen von Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid (S. 976—977) mit Eisessig und Zinkstaub (HENRIQUES, *B.* **27**, 3000). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Mit rotem Blutlaugensalz (+ Alkali) entsteht Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215° über. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Dinaphthothiophen (?) vom Schmelzpunkt 147°[2]) (Syst. No. 2376). — $PbC_{20}H_{12}O_2S$. Gelblicher Niederschlag.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_4S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2S$[3]). Gelbe Krystalle. F: 147—148° (HENRIQUES, *B.* **27**, 3001).

2. ***1.3-Dioxy-naphthalin, Naphthoresorcin*** $C_{10}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2-Oxy-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 30 Tln. Wasser auf 120° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1609). Durch Erhitzen von 3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) oder 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (BAYER & Co., D. R. P. 87429; *Frdl.* **4**, 584; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 84990; *Frdl.* **4**. 229) oder 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) oder 1.3-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) mit 5%iger Schwefelsäure auf 235° (B. & Co., D. R. P. 90096; *Frdl.* **4**, 585). Durch Erhitzen der 1.3-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Wasser im Einschlußrohr auf 100° (METZNER, *A.* **298**, 388). — Blättchen. F: 124° (F., R.; B. & Co., D. R. P. 87429; *Frdl.* **4**, 584). 125° (M.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroin (F., R.; M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge auf 180—190° in Essigsäure und o-Toluylsäure (F., R.; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 79028; *Frdl.* **4**, 147). Bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Ammoniak auf 135° entstehen 1-Oxy-3-amino-naphthalin und wenig 1.3-Diamino-naphthalin (F., R.). Bei der Einw. von Formaldehydlösung in Gegenwart von Salzsäure bildet sich 2.4.2'.4'-Tetraoxy-[di-naphthyl-(1)-methan] (KAHL, *B.* **31**, 146). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphthoresorcin und Phthalsäureanhydrid mit Zinkchlorid auf 200° oder mit Phosphorpentoxyd auf 130° erhält man Naphthofluorescein (BAYER & Co., D. R. P. 84990; *Frdl.* **4**, 229; F., R.). Bei längerem Kochen mit Anilin entsteht 1-Oxy-3-anilino-naphthalin, das in alkal. Lösung an der Luft in 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) übergeht (F., R.). — Beim Zusatz von Eisenchlorid zu einer wäßr. Lösung von Naphthoresorcin tritt zunächst eine milchige Trübung, dann ein gelber Niederschlag auf (F., R.). Farbenreaktion des 1.3-Dioxy-naphthalins mit Glykuronsäure und anderen Oxocarbonsäuren: TOLLENS, RORIVE, *B.* **41**, 1788; MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 148.

1.3-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 55° (METZNER, *A.* **298**, 390), 56° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1610).

2.4-Dichlor-1.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Hydrat des 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Lösung in 5 Tln.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] formulieren LESSER, GAD (*B.* **56**, 963) diese Verbindung als „Thionylium-Verbindung" (s. nebenstehende Formel)

(Formel: Naphthalinring mit ·OH; HS— ; Naphthalinring mit O·)

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] formulieren NOLAN, SMILES (*Soc.* **103**, 909) diese Verbindung als Isonaphthoxthin $C_{10}H_6<^{S}_{O}>C_{10}H_6$.

[3]) Nach NOLAN, SMILES (*Soc.* **103**, 347; vgl. HINSBERG, *J. pr.* [2] **90**, 346) hatte HENRIQUES Isonaphthoxthin $C_{10}H_6<^{S}_{O}>C_{10}H_6$ in Händen. Vgl. die vorige Anmerkung.

Eisessig) durch Reduktion mit Zinnchlorür (konz. Lösung) unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 182, 193). — Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. F: 138—139°. Sublimiert bei ca. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, viel weniger in Benzin. — Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol 2-Chlor-1.3-dioxy-4-benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2129).

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Konzentrisch gruppierte Nadeln (aus Benzin). F: 136°; leicht löslich (Z., E., *A.* **300**, 193).

3. ***1.4-Dioxy-naphthalin, α-Naphthohydrochinon, Hydro-α-naphthochinon*** $C_{10}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GROVES, *A.* **167**, 359) oder besser mit Zinn und Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* **37**, 635). — *Darst.* Aus α-Naphthochinon durch $SnCl_2$ und sehr verd. Salzsäure (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**. 32). — Lange Nadeln. F: 173° (P.), 176° (G.; R.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, wenig in heißem Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (G.). — Wird durch Oxydationsmittel (CrO_3) sehr leicht in α-Naphthochinon zurückverwandelt (G.). Die Alkalisalze liefern mit Kohlensäure unter Druck bei 170° 1.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) neben einer Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$ [s. bei 1.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), Syst. No. 1118]. α-Naphthohydrochinon gibt mit 1 Mol. Benzochinon ein gemischtes Chinhydron $C_{16}H_{12}O_4$, mit 2 Mol. Benzochinon gewöhnliches Chinhydron und Naphthochinon, mit $^1/_2$ Mol. Benzochinon α-Naphthochinhydron und Hydrochinon (URBAN. *M.* **26**, 300). Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe aus α-Naphthohydrochinon durch Verschmelzen mit Schwefel, NH_4Cl und Na_2S: VIDAL, D. R. P. 91719; *Frdl.* **4**, 1049.

Eine mit 1.4-Dioxy-naphthalin wahrscheinlich identische Verbindung entsteht beim Erhitzen von „Dichlornaphthydrenglykol" $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ (S. 971) mit 30 Tln. Wasser auf 150° (GRIMAUX, *Bl.* [2] **19**, 397). — Nadeln. Löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Sehr unbeständig. Die wäßr., besonders die alkal. Lösung rötet sich rasch an der Luft. Reduziert Silbernitrat in der Kälte.

1-Oxy-4-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 50). Aus Hydro-α-naphthochinon durch Methyljodid und Ätzkali in siedendem Methylalkohol (R.) oder durch methylalkoholische Salzsäure in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173730; *C.* **1906** II, 934). — Nadeln. F: 125° (R.), 131° (B. A. S. F.). In konz. Schwefelsäure violettrot löslich (R.). — Liefert mit $FeCl_3$ in Alkohol einen blauen Farbstoff $C_{22}H_{16}O_4$ (s. u.) (R.). Gibt mit α-Isatinanilid den Farbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 383). Kuppelung mit Diazoniumverbindungen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 176640; *C.* **1906** II, 1750).

[Strukturformel: O (oben), C (mit CO und NH zum Benzolring), O·CH₃ (unten)]

Verbindung $C_{22}H_{16}O_4$. *B.* Bei der Oxydation des 1-Oxy-4-methoxy-naphthalins durch $FeCl_3$ in Alkohol (R., *J. pr.* [2] **62**. 53). — Blaue kupferglänzende Prismen (aus Eisessig). F: 264,5° (korr.). In den meisten Mitteln schwer löslich. — Gibt mit Zinkstaub eine an der Luft sich bläuende Leukoverbindung. Läßt sich wie Indigo färben. Gegen Säuren beständig. Siedende verd. Essigsäure verwandelt in eine farblose Verbindung.

1.4-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin beim Veräthern des Hydronaphthochinons mit Methyljodid und Ätzkali in Methylalkohol (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 51). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In konz. Schwefelsäure rotviolett löslich.

1-Oxy-4-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-4-äthoxy-naphthalin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 52). Aus Hydro-α-naphthochinon und äthylalkoholischer Salzsäure in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173730; *C.* **1906** II, 934). — Nadeln (aus Wasser). F: 90° (R.), 104—105° (B. A. S. F.). Schwer löslich in heißem Wasser (R.). Kuppelung mit Diazoniumverbindungen: B. A. S. F., D. R. P. 176640; *C.* **1906** II, 1750.

1-Oxy-4-isoamyloxy-naphthalin $C_{15}H_{18}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Nadeln. F: 98° (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 173730; *C.* **1906** II, 934).

1.4-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 125° (RUSSIG, *J. pr.* [2] 62, 37), 128—130° (KORN, *B.* **17**, 3025). Leicht löslich in Lösungsmitteln (K.).

2.3-Dichlor-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas weißem Phosphor (GRAEBE, *A.* **149**, 6). — *Darst.* Man schüttelt eine äther. Lösung von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit einer verd. wäßr. Lösung von $SnCl_2$ (CLAUS, *B.* **19**,

1144). — Farblose Säulen (aus wäßr. Alkohol). F: 135° (C.), 135—140° (G.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (G.; C.). Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch rötlich (G.). — Wird von Oxydationsmitteln (auch Eisenchlorid) wieder zu Dichlornaphthochinon oxydiert (G.; C.).

α-Naphthochinon-dichlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4 \langle {CO \cdot CHCl \atop CO \cdot CHCl}$ s. Syst. No. 673.

2.3-Dichlor-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 236°; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Äther (GRAEBE, *A.* **149**, 8).

2.3-Dibrom-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = HO \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 810). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 255°.

α-Naphthochinon-dibromid $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_6H_4 \langle {CO \cdot CHBr \atop CO \cdot CHBr}$ s. Syst. No. 673.

2.3-Dibrom-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dibrom-1.4-dioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 810; M., STREATFEILD, *Soc.* **67**, 909 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238°.

4. ***1.5-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit Kali (CLEVE, *Öf. Sv.* **1875** No. 9, S. 27; *Bl.* [2] **24**, 513) bei 200° (ERDMANN, *A.* **247**, 356), oder mit Natron bei 220—260° (EWER & PICK, D. R. P. 41934; *Frdl.* **1**, 399). Beim Schmelzen von naphthalin-1.5-disulfonsaurem Natrium mit 2,5 Tln. Kali bei 300° (ARMSTRONG, WYNNE, *P. Ch. S.* No. 35; BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 938; BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 106), 220—260° (E. & P.). Durch Erwärmen von 5-Amino-naphthol-(1) mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbade und alkal. Verseifung des entstandenen Sulfits (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 229). Reinigung des technischen 1.5-Dioxy-naphthalins: BU., U. — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser); bildet, im Kohlensäurestrom sublimiert, Nadeln vom Aussehen der Benzoesäure (CL.). Schmilzt unter Schwarzfärbung bei ca. 250° (A., W.), 258—260° (E. & P.), 265° (BEN., R., W.). Leicht löslich in Äther, Aceton, mäßig in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther (BER., S.). — Verändert sich an der Luft nicht (E. & P.). Reduziert alkal. Kupferlösung und neutrale Silbernitratlösung (CL.). Die alkalischen und ammoniakalischen Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braun (CL.). Wird von Chromsäuregemisch zu 5-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Juglon) oxydiert (BER., S.). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 50—60° 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (?) und 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (?) (BU., U., *J. pr.* [2] **80**. 238; vgl. EWER & PICK, D. R. P. 41934; *Frdl.* **1**, 398). Überführung in Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel und Alkalien: BAYER & Co., D. R. P. 101541; *C.* **1899** I. 1091. Beim Erhitzen von 1.5-Dioxy-naphthalin mit wäßr. Ammoniak bis 300° (EWER & PICK, *A.* **247**, 361; D. R. P. 45549; *Frdl.* **2**, 276; vgl. auch LANGE, *Ch. Z.* **12**, 856) oder mit Ammoniak und Ammoniumsulfit auf 125° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 349) entsteht 1.5-Diamino-naphthalin. Beim Erwärmen von 1.5-Dioxy-naphthalin mit salzsauren p-Nitroso-dialkylanilinen in Alkohol entstehen graue basische Farbstoffe (Höchster Farbw., D. R. P. 57547; *Frdl.* **3**, 373). Durch Kuppelung von 1.5-Dioxy-naphthalin mit diazotierter 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) bezw. deren Derivaten entstehen nachchromierbare Monoazofarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 157786; *C.* **1905** I. 481); über analoge Farbstoffe aus den Monosulfonsäuren des 1.5-Dioxy-naphthalins vgl. BAYER & Co., D. R. P. 166768; *C.* **1906** I, 519. 1.5-Dioxynaphthalin gibt mit α-Isatinanilid in heißem Essigsäureanhydrid den Farbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 275). — 1.5-Dioxy-naphthalin dient zur Darstellung von Diamantschwarz (*Schultz, Tab.* No. 157). Vorschlag zur Verwendung von 1.5-Dioxy-naphthalin zum Färben von Haaren: ERDMANN, D. R. P. 51073; *Frdl.* **2**, 499. Vorschlag zur Verwendung von Reduktionsprodukten seiner Nitrosoderivate zum Färben und Drucken: HOLLIDAY & SONS, D. R. P. 68809; *Frdl.* **3**, 807.

1-Oxy-5-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethyläther aus 160 g 1.5-Dioxy-naphthalin in Natronlauge mit 250 g Dimethylsulfat (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 107). — Blättchen (aus Eisessig). F: 140°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Methoxyphthalonsäure und Methoxyphthalsäure und eine amorphe Lactonsäure $C_{11}H_8O_4$ (?).

1.5-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$. *B.* 160 g 1.5-Dioxy-naphthalin in Natronlauge werden mit 250 g Dimethylsulfat methyliert; als Nebenprodukt entsteht

der Monomethyläther (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 569; BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 106). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (K., B.). 183—184° (B., R., W.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., B.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig (BEN., R., W.). — Wird auch von siedender Permanganatlösung nur schwierig unter Bildung von Methoxyphthalsäure oxydiert (BEN., R., W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (K., B.).

1.5-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 159—160° (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 938).

x-Nitro-1.5-dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{11}O_4N = C_{10}H_5(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.5-Dimethoxy-naphthalin und Salpetersäure (D: 1.42) in Eisessig (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 107). — Gelbe Platten (aus Eisessig). F: 165—166°. Schwer löslich in kaltem Eisessig.

x.x-Dinitro-1.5-dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{10}O_6N_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der Mononitroverbindung (BEN., R., W., *Soc.* **91**, 107). — Hellorangefarbige Prismen (aus Aceton). F: 275°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte.

1.5-Disulfhydryl-naphthalin $C_{10}H_8S_2 = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Naphthalin-disulfochlorid-(1.5) mit Eisessig und Zinkstaub (BRAUN, EBERT, *B.* **25**. 2735). — Blättchen. F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und salzsäurehaltigem Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

5. ***1.6-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 2-oxy-naphthalin-5-sulfonsaurem Kalium mit 4 Tln. Kali bei 260—270° (CLAUS, *J. pr.* [2] **39**. 316). Beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit 4—5 Tln. Alkali auf 220—230° (EWER & PICK, D. R. P. 45229; *Frdl.* **2**, 245). — Prismen (aus Benzol). F: 134—135° (C.). 135.5° (E. & P.). Sublimiert in Blättchen (E. & P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Aceton (C.). $FeCl_3$ erzeugt vorübergehend eine blaue Färbung, dann einen kupferroten Niederschlag (C.). — Vorschlag zur Verwendung von Reduktionsprodukten seiner Nitrosoderivate zum Färben und Drucken: HOLLIDAY & SONS, D. R. P. 68809; *Frdl.* **3**, 807.

1.6-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Rhombische (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **22**, 130; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 375) Prismen (aus Alkohol). F: 73° (CLAUS, *J. pr.* [2] **39**, 317).

6. ***1.7-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei starkem Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit KOH (EMMERT, *A.* **241**, 371). Durch Kochen von 1.7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Anilin (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**. 40). — Nadeln (aus Benzol oder heißem Wasser). F: 178° (E.), 175° (FR., Z.). Leicht löslich in heißem Wasser (FR., Z.), in Benzol, Alkohol und Äther (E.). Änderung der Leitfähigkeit während der schrittweisen Neutralisation mit NaOH („Leitfähigkeitstitration"): KORITSCHONER, *Z. Ang.* **20**. 645. Die alkal. Lösungen schwärzen sich äußerst rasch an der Luft (E.). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ einen tiefdunkelblauen Niederschlag (E.). — 1.7-Dioxy-naphthalin gibt beim Behandeln mit $NaNO_2$ + Essigsäure eine Nitrosoverbindung (rötlicher Niederschlag), welche unverändert in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, in Alkalien mit roter Farbe löslich ist und mit Metallsalzen gebeizte Wolle tiefdunkelbraun, Baumwolle schwarz färbt (BAYER & Co., D. R. P. 53203. 53915; *Frdl.* **2**. 223, 224). 1.7-Dioxy-naphthalin liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Alkalien Schwefelfarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 101541; *C.* **1899** I, 1091). Gibt mit den Diazoverbindungen der o-Amino-phenol-sulfonsäuren nachchromierbare Monoazofarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 164318; *C.* **1905** II, 1564).

1.7-Diäthoxy-naphthalin $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.7-Dioxy-naphthalin beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. KOH und überschüssigem Äthyljodid in Alkohol (EMMERT, *A.* **241**, 372). — Nadeln und Prismen (aus Äther). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

1.7-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.7-Dioxy-naphthalin und Essigsäureanhydrid beim Kochen (E., *A.* **241**, 372). — Tafeln (aus Benzol). F: 108° (E.).

7. ***1.8-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 7 g des Sultons der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit 30 g KOH und 10 ccm Wasser 15—20 Minuten lang auf 200—230° (H. ERDMANN, *A.* **247**, 357). Aus dem entsprechenden Sultam durch Kalischmelze (DANNERTH, *Am. Soc.* **29**, 1320). Beim Erhitzen von 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit verd. Schwefelsäure auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 67829; *Frdl.* **3**, 447). Aus 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) und 20%iger Schwefelsäure bei 160° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2143). — Nadeln oder Blättchen. F: 140° (E.). Ziemlich schwer

löslich in heißem Wasser und Ligroin. leicht in Äther und Benzol (E.). In der wäßr. Lösung bewirkt $FeCl_3$ einen weißen flockigen Niederschlag. der dunkelgrün wird (E.). — Leicht oxydierbar (E.). Beim Erwärmen mit Chromsäuregemisch entsteht Juglon (E.). Durch Erhitzen von 1.8-Dioxy-naphthalin mit wäßr. Ammoniak bis 300° entsteht 1.8-Diamino-naphthalin (ERDMANN, *A.* **247**, 363). Der durch Einw. von $NaNO_2$ + HCl entstehende gelbe. flockige, in Alkalihydroxyden mit intensiver Orangefärbung lösliche Niederschlag (ERDMANN. *A.* **247**, 358) färbt mit Metallsalzen gebeizte Wolle tiefdunkelbraun, Baumwolle schwarz (BAYER & Co., D. R. P. 51478; *Frdl.* **2**, 222). Aus dem durch Verschmelzen von 1.8-Dioxy-naphthalin mit Schwefel und Schwefelalkali entstehenden schwarzen Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 101541; *C.* **1899** I, 1091) gewinnt man durch Auslaugen mit heißem Wasser einen blauen Baumwollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 113333; *C.* **1900** II, 704). Durch Verschmelzen von 1.8-Dioxy-naphthalin mit Schwefel und Alkalien in Gegenwart von Chlorzink entstehen direkt blaue Schwefelfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 116655; *C.* **1901** I, 77). Beim Sulfurieren von 1.8-Dioxy-naphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 50° entstehen drei 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäuren-(x.x), von denen die R- und die G-Säure färberisch wichtig sind (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79029, 79030; *Frdl.* **4**. 759, 761). Verwendung des 1.8-Dioxy-naphthalins zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 70659; *Frdl.* **3**. 584; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 51559, 52140, 52958 53499; *Frdl.* **2**, 335, 336, 394, 395. Der durch Kombination mit 2 Mol. diazotierter Sulfanilsäure gebildete Disazofarbstoff läßt sich durch Reduktion mit Zink und Salzsäure und folgende Oxydation an der Luft in Naphthazarin (Alizarinschwarz) überführen (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 518). — 1.8-Dioxy-naphthalin besitzt einen nachhaltig beißenden Geschmack; der Staub reizt heftig zum Niesen (ERDMANN, *A.* **247**, 358).

1-Oxy-8-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von diazotiertem 8-Amino-1-methoxy-naphthalin mit verd. Schwefelsäure (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3337). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 173°.

1.8-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 147—148° (ERDMANN, *A.* **247**, 359). — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Chlorzink entsteht Methyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton (LANGE, D. R. P. 129035; *C.* **1902** I, 688).

8. Derivate von ***1.x-Dioxy-naphthalinen*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Bis-[α-methoxy-naphthyl]-sulfid $C_{22}H_{18}O_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Beim Eintröpfeln von $SOCl_2$ in Methyl-α-naphthyl-äther (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2544). — Rhomboeder (aus Chloroform). F: 135°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

Bis-[α-äthoxy-naphthyl]-sulfid $C_{24}H_{22}O_2S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther und Thionylchlorid (L., M., *B.* **27**, 2545). — F: 153°. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

Bis-[α-oxy-naphthyl]-trisulfid $C_{20}H_{14}O_2S_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthol in wenig Benzol und S_2Cl_2 bei 0° (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3368). — Flockig. Bräunt sich bei 190°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Eisessig, Benzol.

Bis-[α-methoxy-naphthyl]-selenid $C_{22}H_{18}O_2Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther und $SeOCl_2$ in Äther (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2823). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 138°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Alkohol.

Bis-[α-äthoxy-naphthyl]-selenid $C_{24}H_{22}O_2Se = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther und $SeOCl_2$ in äther. Lösung (M., K., *B.* **30**, 2824). — Citronengelbe Nädelchen. F: 149°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Alkohol.

9. ***2.3-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen von 2.3-dioxy-naphthalin-6-sulfonsaurem Natrium mit verd. Schwefelsäure (1:3) auf 180° bis 190° (FRIEDLÄNDER, v. ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 762), 200° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57525; *Frdl.* **3**, 495); besser verwendet man Schwefelsäure (1 : 6) (NEIL, *B.* **39**, 1060). Durch Erhitzen von 2.3-dioxy-naphthalin-6-sulfonsaurem Natrium auf 230—240° (B. A. S. F.). Durch Verschmelzen von 2.3-dioxy-naphthalin-6-sulfonsaurem Natrium mit Ätznatron bei 300—320° (B. A. S. F.). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2-oxy-naphthalin-3.6-disulfonsaurem Natrium (R-Salz) mit Ätznatron auf 300—320° (B. A. S. F.). Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-amino-naphthalin-sulfonsäure-(7) mit 30%iger Schwefelsäure auf 180° (FR., v. Z.; Höchster Farbw., D. R. P. 73076; *Frdl.* **3**, 496). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin (DIETINGER, *M.* **29**, 1099; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 361). F: 159° (FRIE., v. Z.), 160—161° (B. A. S. F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, Ligroin und Benzol (FRIE., v. Z.). $FeCl_3$ erzeugt eine intensiv dunkelblaue Färbung, bei weiterem Zusatz entsteht ein dunkelblauer Niederschlag (FRIE., v. Z.). — Mit Chlor in Eisessig entsteht je nach der Menge des Chlors 1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin oder 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-

dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (ZINCKE, FRIES, *A*. **334**, 342). Mit Brom in Eisessig entsteht je nach der Menge des Broms 1.4-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin oder 1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxy-naphthalin (ZI., FRIES, *A*. **334**, 349). Bei mehrstündigem Erhitzen von 2.3-Dioxy-naphthalin mit konz. Ammoniak auf 135—140° entsteht 2-Oxy-3-amino-naphthalin; bei 240° entsteht 2.3-Diamino-naphthalin (FRIEDLÄNDER, v. ZAKRZEWSKI, *B*. **27**, 763; Höchster Farbw., D. R. P. 73076; *Frdl*. **3**, 496). 2.3-Dioxy-naphthalin reagiert mit Hydrazinhydrat beim Kochen in alkoh. Lösung, am besten in Gegenwart von Hydrazinsulfit unter Bildung von 2.3-Dihydrazino-naphthalin (FRANZEN, *B*. **38**, 268; *J. pr*. [2] **76**, 213). Vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. Benzochinon zu einem Chinhydron (SIEGMUND, *M*. **29**, 1097). Reduziert man 2.4-Dinitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 344) bei Gegenwart von 2.3-Dioxy-naphthalin mit Zinnchlorür und Salzsäure und kocht dann 1/2 Stde. am Rückflußkühler, so entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3761) (BAEZNER, GARDIOL, *B*. **39**, 2651). 2.3-Dioxy-naphthalin liefert beim Erhitzen mit Orthodiaminen Azin-dihydride, z. B. mit o-Phenylendiamin ein Naphthophenazin-dihydrid (HINSBERG, *A*. **319**, 260). 2.3-Dioxy-naphthalin kondensiert sich mit Anhydro-p-methylamino-benzylalkohol zu [p-Methylamino-phenyl]-[2.3-dioxy-naphthyl]-methan (FRIEDLÄNDER, *M*. **23**, 1001). Durch Kondensation von 2.3-Dioxy-naphthalin mit Tetraalkyldiaminobenzophenonen in Gegenwart von $POCl_3$ entstehen beizenfärbende blaue Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59868; *Frdl*. **3**, 147). 2.3-Dioxy-naphthalin vereinigt sich leicht mit 1, sehr viel schwieriger mit 2 Mol. Diazoverbindungen zu beizenziehenden dunkelfarbigen Azofarbstoffen (FRIE., v. Z., *B*. **27**, 763); Monoazoverbindungen werden zweckmäßig in essigsaurer, Disazoverbindungen in alkal. Lösung dargestellt (FRIE., SILBERSTERN, *M*. **23**, 521). Verwendung als Azokomponente: B. A. S. F., D. R. P. 62947; *Frdl*. **3**, 644; Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl*. **4**, 689; BAYER & Co., D. R. P. 99468; *C*. **1899** I, 156.

(Formel: CH, N, N, CH, NH_2, NH_2)

2-Oxy-3-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus 2.3-Dioxy-naphthalin, Dimethylsulfat und der berechneten Menge NaOH in Alkohol, neben 2.3-Dimethoxy-naphthalin (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M*. **23**, 520; S., D. R. P. 133459; *C*. **1902** II, 554). — Nadeln. F: 108° (F., S.; S.). In Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich (S.). Löslich in verd. kalter Natronlauge, unlöslich in Sodalösung (S.). — Überführung in verschiedene Ester: ENGELHARDT, *J. pr*. [2] **65**, 536. — Wirkt physiologisch ähnlich wie Guajacol (S.).

2.3-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B*. Aus 2.3-Dioxy-naphthalin durch Methylierung mit Dimethylsulfat und NaOH in Alkohol (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M*. **23**, 520) oder mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B*. **36**, 569). — Nadeln von neroliähnlichem Geruch. F: 115—116° (F., S.), 116,5° (K., B.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin (K., B.). In konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich (K., B.).

2-Oxy-3-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Aus dem Natriumsalz des 2.3-Dioxy-naphthalins und Äthyljodid oder Diäthylsulfat (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M*. **23**, 520; S., D. R. P. 133459; *C*. **1902** II, 554). — F: 109—110° (F., S.; S.).

2.3-Diäthoxy-naphthalin $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Aus dem Natriumsalz des 2.3-Dioxy-naphthalins und Äthyljodid oder Diäthylsulfat (F., S., *M*. **23**, 520). — F: 96—97°.

1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot OH$. *B*. Bei der Einw. von $SnCl_2$ auf die Lösung von 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A*. **334**, 353). Aus 2.3-Dioxy-naphthalin und der berechneten Menge Chlor in Eisessig (Z., F.). — Prismen. Krystallisiert mit 2 Mol. Essigsäure (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B*. **40**, 3974 Anm.). F: 181°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, weniger in Eisessig, Chloroform, sehr wenig in Benzin (Z., F.). — Mit kalter Salpetersäure entsteht 1.4-Dichlor-1.4-dinitro-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), mit siedender Salpetersäure Phthalsäure (Z., F.). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung blau (Z., F.).

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Tafeln. F: 140,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A*. **334**, 354).

1.4-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = HO\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot OH$. *B*. Aus 2.3-Dioxy-naphthalin und Brom in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A*. **334**, 361). — Nadeln (aus Chloroform). F: 178°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol. — Verbindet sich mit kalter Salpetersäure zu 1.4-Dibrom-1.4-dinitro-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4); beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Phthalsäure. $SnCl_2$ reduziert zu 2.3-Dioxy-naphthalin.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Essigsäure). F: 175° (Z., F., *A*. **334**, 362).

6.7-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = HO \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxy-naphthalin und $SnCl_2$ in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 364). — Blättchen (aus Benzol) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich in Benzol, Chloroform. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 4.5-Dibrom-phthalsäure.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 155° (Z., F., *A.* **334**, 364).

1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_4O_2Br_4 = HO \cdot C_{10}H_2Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-naphthalin und Brom in Eisessig (Z., F., *A.* **334**, 363). — Nadeln (aus Chloroform). F: 242°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, Chloroform, Benzol. — Salpetersäure oxydiert in der Hitze zu 4.5-Dibrom-phthalsäure. Zinnchlorür reduziert zu 6.7-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin.

Diacetat $C_{14}H_8O_4Br_4 = C_{10}H_2Br_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 237° (Z., F., *A.* **334**, 363).

10. ***2.6-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei starkem Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit KOH (EMMERT, *A.* **241**, 369; vgl. ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 140). Aus Naphthochinon-(2.6) und sehr verd. Jodwasserstoffsäure in der Kälte (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1406). — *Darst.* Man erhitzt 80 g Dinatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit 240 g KOH auf 320° und dann 15 Minuten auf 320—350° (W., P.). — Rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 215—216° (EM.), 218° (korr.) (W., P.). Sublimiert in perlmutterglänzenden Blättchen (EM.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (EM.), Methylalkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser (W., P.), schwer in Benzol (W., P.), kaltem Wasser (EM.), unlöslich in Petroläther (W., P.); 1 Liter Wasser von 14° löst 1,08 g (W., P.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (W., P.). Die Lösung in Alkalilauge ist anfangs ganz farblos, blau fluorescierend (W., P.); sie bräunt sich allmählich unter Sauerstoffaufnahme (EM.). — Gibt bei unvollständiger Oxydation mit PbO_2 in Benzol oder mit Ag_2O in äther. Lösung (vgl. SACHS, *B.* **39**, 3027) das zugehörige Naphthochinhydron, bei vollständiger Oxydation mit PbO_2 in großem Überschuß in Benzollösung Naphthochinon-(2.6) (W., P., *B.* **40**, 1414). Vereinigt sich mit Naphthochinon-(2.6) zu Naphthochinhydron (W., P., *B.* **40**, 1413). Die wäßr. Lösung von 2.6-Dioxy-naphthalin gibt mit Eisenchlorid (EM.), Kaliumdichromat, Ammoniumpersulfat, Mangandioxyd + Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Kaliumhypobromit gelblichweiße Niederschläge, die in Alkalien mit smaragdgrüner Farbe löslich sind; in ihrer alkoh.-essigsauren Lösung erzeugt Phenylhydrazin einen roten Niederschlag (SACHS, *B.* **39**, 3027). 2.6-Dioxy-naphthalin gibt in Eisessiglösung mit Chlor 1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin (W., P., *B.* **40**, 3974). Liefert mit Schwefelsäuremonohydrat bei 5° unter anderem 2.6-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) (BAYER & Co., D. R. P. 72222; *Frdl.* **3**, 493; vgl. JACCHIA, *A.* **323**, 131). Beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-naphthalin mit Ammoniak bezw. Ammoniumsalzen auf 150—300° (EWER & PICK, D. R. P. 45788; *Frdl.* **2**, 277; LANGE, *Ch. Z.* **12**, 856) oder mit Calciumchlorid-Ammoniak auf 270° (JACCHIA) entsteht 2.6-Diamino-naphthalin. 2.6-Dioxy-naphthalin liefert mit Diazoverbindungen Mono- und Disazoderivate (KEHRMANN, *B.* **40**, 1962; KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3276). Überführung in nachchromierbare o-Oxy-monoazofarbstoffe durch Kuppelung mit den Diazoverbindungen der o-Amino-phenol-sulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 164317; *C.* **1905** II, 1564. Beim Verschmelzen von 2.6-Dioxy-naphthalin mit Schwefel und Alkalien entstehen Schwefelfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 101541; *C.* **1899** I, 1091).

2.6-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dioxy-naphthalin mit Methylalkohol und Schwefelsäure (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 570). Aus 2.6-Dioxy-naphthalin mit Dimethylsulfat und NaOH in Methylalkohol (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1410). — Rhombenförmige nerolinartig riechende Blättchen (aus Benzol) längliche Tafeln (aus Alkohol). F: 149.5° (K., B.), 150° (W., P.). Leicht löslich in Benzol, Aceton und heißem Alkohol (W., P.), schwer in Äther (W., P.) und Methylalkohol (K., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (K., B.; W., P.).

2.6-Diäthoxy-naphthalin $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthalin, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge bei 120° (EMMERT, *A.* **241**, 370). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162°.

2.6-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Blättchen. F: 175° (EMMERT, *A.* **241**, 370), 173° (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1415).

1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_{10}H_4Cl_2 \cdot OH$. *B.* Man leitet in eine Lösung von 2.6-Dioxy-naphthalin in der zwanzigfachen Menge Eisessig einen raschen Chlorstrom ein (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 3974). Aus 1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6) und schwefliger Säure oder verd. Jodwasserstoffsäure (W., P.). — Weiße Nadeln (aus Eisessig) mit 2 Mol. Krystallessigsäure, die schon an der Luft abgegeben werden; sechsseitige Tafeln

(aus Benzol). F: 223,5° (korr.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt in Benzollösung mit PbO_2 1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6).

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Viereckige Tafeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 179° (korr.) (W., P., *B.* **40**, 3975).

x.x-Dinitro-2.6-diäthoxy-naphthalin $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-x.x-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 562) mit alkoh. Kali (ALÉN, *Öf. Sv.* **1881** No. 9, S. 12; *Bl.* [2] **36**, 435). — Gelbe Nadeln. F: 228—229°.

2.6-Disulfhydryl-naphthalin $C_{10}H_8S_2 = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Naphthalin-disulfochlorid-(2.6) mit Eisessig und Zinkstaub (BRAUN, EBERT, *B.* **25**, 2735). — Schüppchen von schwachem, eigentümlichem Geruch. F: 177—178°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2.6-Dirhodan-naphthalin $C_{12}H_6N_2S_2 = NC \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus der Bleiverbindung des 2.6-Disulfhydryl-naphthalins und Chlorcyan oder Bromcyan in Alkohol (BRAUN, EBERT, *B.* **25**, 2738). — Nadeln. F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

11. ***2.7-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) mit Ätzkali (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 609; vgl. DUSART, *C. r.* **64**, 859; *Z.* **1867**, 302; DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 306; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* **39**, 139). Beim Schmelzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit Ätznatron (SCHULTZ, *B.* **20**, 3161). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. naphthalin-2.7-disulfonsaures Natrium oder Calcium mit 2 $/_2$ Tln. NaOH in einer Wasserstoffatmosphäre auf 290—300°, säuert die Schmelze mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther oder Essigester aus; die äther. Lösung wird sofort abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert (WEBER, *B.* **14**, 2206; vgl. *B.* **10**, 1233). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 184° (BÜNZLY, DECKER, *B.* **36**, 3272), 184—185° (WEBER, *B.* **14**, 2208), 190° (CLAUSIUS, *B.* **23**, 520). Sublimiert nicht ganz unzersetzt in Blättchen (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 610). Verflüchtigt sich nur spurenweise mit Wasserdampf (E., M.). Leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Äther und Alkohol; mäßig löslich in Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (E., M.). Ätherische und alkalische Lösungen von 2.7-Dioxy-naphthalin färben sich an der Luft rasch schwarz (E., M.). — Bei der Einw. von Chlor auf die gekühlte Eisessiglösung des 2.7-Dioxy-naphthalins entsteht 1.8-Dichlor-2.7-dioxy-naphthalin; bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung resultiert 1.1.3.3.4.5.6.6.8.8-Dekachlor-2.7-dioxo-naphthalin-oktahydrid (Syst. No. 671a) (CLAUSIUS, *B.* **23**, 526). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr.-salzsaure (CLAUSIUS, *B.* **23**, 517) oder eisessigsaure (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3275) Lösung des 2.7-Dioxy-naphthalins entsteht nur ein Mononitrosoderivat, nämlich 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-monoxim-(1) (Syst. No. 778), das unter dem Namen Dioxin oder Gambin B als grüner Baumwollfarbstoff Verwendung findet (vgl. LEONHARDT & Co., D. R. P. 55204; *Frdl.* **2**, 225; *Schultz, Tab.* No. 3). Beim Sulfurieren des 2.7-Dioxy-naphthalins mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 75142; *Frdl.* **3**, 492; vgl. GRIESS, *B.* **13**, 1959). Erhitzt man 2.7-Dioxy-naphthalin mit Ammoniumsulfit und wäßr. Ammoniak, so erhält man 2-Oxy-7-amino-naphthalin (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] **76**, 144). Beim Erhitzen mit Ammoniak und NH_4Cl auf 200—250° (LANGE, *Ch. Z.* **12**, 856) oder mit Calciumchlorid-Ammoniak auf 260—270° entsteht 2.7-Diamino-naphthalin (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* **22**, 1384; EWER & PICK, D. R. P. 45788; *Frdl.* **2**, 277). 2.7-Dioxy-naphthalin liefert mit Hydrazin in Gegenwart von Hydrazinsulfit 2-Oxy-7-hydrazino-naphthalin neben sehr wenig 2.7-Dihydrazino-naphthalin (F., D.). Durch Verschmelzen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Schwefel, NH_4Cl und Na_2S entstehen schwarze Schwefelfarbstoffe (VIDAL, D. R. P. 91719; *Frdl.* **4**, 1049; BAYER & Co., D. R. P. 101541; *C.* **1899** I, 1091). Beim Erwärmen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit 2-Nitro-benzylchlorid, $SnCl_2$ und Salzsäure entstehen das Oxy-1.2-benzo-acridin der Formel I (BAEZNER, *B.* **37**, 3080) und das [o-Oxymethyl-anilino]-1.2-

I. [Strukturformel: OH, CH, N] II. [Strukturformel: OH, CH, H_2N, N] III. [Strukturformel: H_2N, NH_2, CH, HC, N, N]

benzo-acridin der Formel IV (S. 986) (BAEZ., *B.* **39**, 2652). Mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid und 2.7-Dioxy-naphthalin entstehen auf analoge Weise das Oxy-amino-1.2-benzo-acridin der Formel II (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2441) und die Verbindung $C_{24}H_{16}N_4$ der Formel III

(Syst. No. 3761) (BAEZ., *B.* **39**, 2650). Bei der Einw. von Formaldehydlösung auf 2.7-Dioxy-naphthalin in Gegenwart von Salzsäure bildet sich 2.7.2'.7'-Tetraoxy-[di-naphthyl-(1)-methan]

IV. (Formel: CH, N, NH, $CH_2\cdot OH$)

(WOLFF, *B.* **26**, 85). Über Einw. von Formaldehyd in Gegenwart von Natriumsulfit s. BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**. 97. 2.7-Dioxy-naphthalin gibt mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak die Verbindung $C_{38}H_{34}O_4N_2$ der Formel V, die beim Erwärmen

V. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot(C_6H_5)HC$ $CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ HO· ·OH

mit Wasser in die Verbindung $C_{24}H_{19}O_2N$ der Formel VI übergeht (BESCHKE, *A.* **369**, 157, 165). Erhitzt man 2.7-Dioxy-naphthalin mit aromatischen Aminen unter Zusatz ihrer salzsauren Salze so entstehen substituierte Naphthylendiamine, z. B. mit Anilin 2.7-

VI. NH, $C_6H_5\cdot HC$, $CH\cdot C_6H_5$, HO·, ·OH

VII. OH, NH, O, $\cdot N(CH_3)_2$

Dianilino-naphthalin (ANNAHEIM, *B.* **20**, 1371; DURAND & HUGUENIN, D. R. P. 40886; *Frdl.* **1**, 278). 2.7-Dioxy-naphthalin kondensiert sich mit salzsaurem p-Nitroso-dimethyl-anilin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade zu dem Farbstoff Muscarin $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, dem als Leukobase 9-Oxy-3-dimethylamino-naphthophenoxazin (Formel VII) (Syst. No. 4382) entspricht (NIETZKI, BOSSI, *B.* **25**, 3003). 2.7-Dioxy-naphthalin kondensiert sich mit Anhydro-[p-methylamino-benzylalkohol] zu [p-Methylamino-phenyl]-[2.7-dioxy-naphthyl]-methan, (FRIEDLÄNDER, *M.* **23**, 1000). Verbindet sich in Gegenwart von Phosphoroxychlorid mit Tetraalkyldiaminobenzophenonen zu grünen beizenfärbenden Farbstoffen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59868; *Frdl.* **3**, 147). 2.7-Dioxy-naphthalin vermag in alkal. Lösung nur mit 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin zu kuppeln (CLAUSIUS, *B.* **23**, 523). Mit diazotiertem p-Nitro-anilin in alkal. Lösung entsteht neben 1-[p-Nitro-benzolazo]-2.7-dioxy-naphthalin auch 1.8-Bis-[p-nitro-benzolazo]-2.7-dioxy-naphthalin (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3274). Auch mit diazotierter Naphthionsäure bildet sich in alkal. Lösung ein Disazofarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 108166; *Frdl.* **5**, 171). Über die Verwendung des 2.7-Dioxy-naphthalins als Azokomponente vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl.* **4**, 689; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 83312; *Frdl.* **4**, 805. Herstellung eines nachchromierbaren o-Oxy-monoazofarbstoffs aus 2.7-Dioxy-naphthalin und diazotierter 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4): ERDMANN, BORGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* **4**, 785; BAYER & Co., D. R. P. 164317; *C.* **1905** II, 1564. Erzeugung eines blauen Farbstoffs auf der Faser durch gemeinsame Oxydation von 2.7-Dioxy-naphthalin und p-Amino-diphenylamin: Höchster Farbw., D. R. P. 162625; *C.* **1905** II, 1058. — 2.7-Dioxy-naphthalin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend dunkelrot gefärbt (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 610).

2-Oxy-7-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 2.7-Dimethoxy-naphthalin beim Schütteln einer Lösung von 2.7-Dioxy-naphthalin in Natronlauge mit Dimethylsulfat unter Luftabschluß (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3272). — Schuppen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimiert unzersetzt. Löslich in viel heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoh. und äther. Lösung färben sich an der Luft blaugrün. Die dunkelgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine schnell schwarz werdende Fällung. Riecht schwach obstartig. Verursacht Ausschläge.

2.7-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, Methyljodid und Kali in Methylalkohol oberhalb 100° (WEBER, *B.* **14**, 2209). Durch Kochen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (KAUFFMANN, *B.* **35**, 1323). Neben 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin aus Dimethylsulfat und einer

Lösung des 2.7-Dioxy-naphthalins in Natronlauge bei Luftabschluß (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3272). — Blättchen oder Nadeln. F: 134° (W.), 139° (B., D.). Sublimiert leicht; mit Wasserdämpfen flüchtig (W.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (W.), löslich in viel heißem Wasser (B., D.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün (K.; B., D.); Zusatz von Wasser. Eisessig, Alkohol, Äther bringt Färbung und Fluorescenz zum Verschwinden (K.). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine schnell schwarz werdende Fällung (B., D.). — Riecht obstartig (B., D.). Verursacht Ausschläge (B., D.).

2.7-Diäthoxy-naphthalin $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6 \cdot (O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Alkohol und Salzsäure auf 150° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1428). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 104°.

2.7-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 129° (WEBER, *B.* **14**, 2209), 136° (CLAUSIUS, *B.* **23**, 520).

1.8-Dichlor-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = HO \cdot C_{10}H_4Cl_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 1 Tl. 2.7-Dioxy-naphthalin in 10 Tln. Eisessig (CLAUSIUS, *B.* **23**, 525). — Nadeln (aus Eisessig). F: 192°.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 195°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (CLAUSIUS, *B.* **23**, 525).

1.3.6.8-Tetrachlor-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_4O_2Cl_4 = HO \cdot C_{10}H_2Cl_4 \cdot OH$. *B.* Man trägt überschüssiges $SnCl_2$ in kleinen Portionen in eine Lösung von 1.1.3.3.4.5.6.6.8.8-Dekachlor-2.7-dioxo-naphthalin-oktahydrid (Syst. No. 671a) in Essigsäure ein (CLAUSIUS, *B.* **23**, 526). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig.

Diacetat $C_{14}H_8O_4Cl_4 = C_{10}H_2Cl_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 196°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (CLAUSIUS, *B.* **23**, 526).

1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_3N = HO \cdot C_{10}H_5(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-monoxim-(1), Syst. No. 778.

1.8-Dinitro-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_6N_2 = HO \cdot C_{10}H_4(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin mit konz. Salpetersäure in Eisessig und konz. Schwefelsäure (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3275). — Gelbe Krystalle (aus Anisol). Zersetzt sich bei 250°.

2.7-Disulfhydryl-naphthalin $C_{10}H_8S_2 = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von Naphthalin-disulfochlorid-(2.7) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GROSJEAN, *B.* **23**, 2370) oder Eisessig (EBERT, KLEINER, *B.* **24**, 145). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180° bis 181° (G.), 173—174° (E., KL.). Sublimiert in glänzenden Schüppchen (E., KL.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Toluol (G.). — $PbC_{10}H_6S_2$. Orangegelbes Pulver (E., KL.).

Diacetat $C_{14}H_{12}O_2S_2 = C_{10}H_6(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle. F: 110° (G., *B.* **23**, 2371).

2.7-Dirhodan-naphthalin $C_{12}H_6N_2S_2 = NC \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus der Bleiverbindung des 2.7-Disulfhydryl-naphthalins in Alkohol und Chlorcyan (EBERT, KLEINER, *B.* **24**, 146). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 78°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Mit alkoh. Kaliumhydrosulfid entsteht 2.7-Disulfhydryl-naphthalin. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 180° ebenfalls 2.7-Disulfhydryl-naphthalin.

12. Derivate eines ***2.x-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Bis-[β-oxy-naphthyl]-selenid $C_{20}H_{14}O_2Se = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot Se \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthol und $SeOCl_2$ (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2825). — Rotglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 186°.

Bis-[β-methoxy-naphthyl]-selenid $C_{22}H_{18}O_2Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-äther und $SeOCl_2$ in äther. Lösung (M., K., *B.* **30**, 2823). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Chloroform und Alkohol.

Bis-[β-äthoxy-naphthyl]-selenid $C_{24}H_{22}O_2Se = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2Se$. Weiße Nadeln (aus Chloroform). F: 176° (M., K., *B.* **30**, 2824).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-methyl-naphthalin*** $C_{11}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$.

4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalin $C_{11}H_8O_2ClBr = CH_3 \cdot C_{10}H_3ClBr(OH)_2$. *B.* Aus 1.4.4-Trichlor-6-brom-2.3-dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in kaltem Eisessig mit Eisessig-$SnCl_2$-Lösung (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3384). — Nadeln (aus Benzol). F: 184° (F., H.). Leicht löslich in Äther. Alkohol, löslich in Benzol, Eisessig, schwer löslich in Benzin, Petroläther (F., H.). — Gibt mit nitrosen Gasen in Äther bei 0° 4-Chlor-6-brom-3-oxy-1-methyl-1.2-naphthochinitrol (S. 988) (FRIES, EMPSON, *B.* **42**, 3377). Liefert

mit 3 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1.52) das Dihydrat des 4-Chlor-6-brom-1.4-dinitro-2.3-dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Syst. No. 673) (F., E.). Wird durch $FeCl_3$ in alkoh. und essigsaurer Lösung unter Bildung amorpher indifferenter Produkte tiefblau gefärbt (F., E.). Beim Schütteln des Bleisalzes mit Jod in Chloroform erhält man die Verbindung $(C_{11}H_6O_2ClBr)_3$ (s. u.) (F., E.).

Verbindung $C_{33}H_{18}O_6Cl_3Br_3 = (C_{11}H_6O_2ClBr)_3$. Das Mol.-Gew. wurde durch Kryoskopie in Benzol ermittelt. — *B.* Aus dem Bleisalz des 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalins beim Schütteln in Chloroform mit Jod (F., E., *B.* **42**, 3378). — Hellgelbe benzinhaltige Flocken (aus Benzin); verliert bei 130° im Vakuum das Benzin und schmilzt dann bei ca. 210°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, Aceton. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen schmutzigbraun. Unlöslich in Alkali, wird bei längerer Berührung damit zersetzt. — Gibt mit siedendem Eisessig neben einem amorphen Produkt das 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthochinon-(2.3).

4-Chlor-6-brom-3-oxy-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_4NClBr$ = $C_6H_3Br\langle{}^{C(CH_3)(NO_2)\cdot CO}_{CCl=\!=\!=\!=C\cdot OH}$. *B.* Aus 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalin in Äther mit nitrosen Gasen unter Eiskühlung (F., E., *B.* **42**, 3377). — Krystallwarzen (aus Benzol). — Schmilzt bei 110—112° (unter Entwicklung von Stickoxyd). Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerer in Benzol, Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Benzin. — Färbt sich am Licht violett. Wird von verd. Sodalösung nicht angegriffen; gibt mit Natronlauge ein orangerotes, schwer lösliches Natriumsalz.

4-Chlor-6-brom-2.3-diacetoxy-1-methyl-naphthalin $C_{15}H_{12}O_4ClBr = CH_3\cdot C_{10}H_3ClBr(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-naphthalin, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3385). — Tafeln (aus Eisessig). F: 184°.

2. ***2.1¹-Dioxy-1-methyl-naphthalin, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) mit Aluminiumamalgam (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** II, 659). — Weiße Nädelchen (aus Chloroform). F: 188—189° (Zers.). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne, bald braun werdende Färbung.

3. **Dioxydimethylnaphthalin** $C_{12}H_{12}O_2$, s. Formel I, bezw. **Dioxodimethylnaphthalintetrahydrid** $C_{12}H_{12}O_2$, s. Formel II. *B.* Beim allmählichen Eintragen

I. [Naphthalinring mit OH, ·CH₃, ·OH und CH₃·] oder [Naphthalinring mit CH₃, OH, ·CH₃, ·OH]

II. [CH₃·Benzolring mit ·CO—CH·CH₃ und CH₂—CO] oder [CH₃-Benzolring mit ·CO—CH·CH₃ und CH₂—CO]

von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus m-Xylol und Methylmalonsäuredichlorid (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **3**, 128). — F: 95°.

4. **Dioxy-methyl-äthyl-naphthalin** $C_{13}H_{14}O_2$, s. Formel III, bezw. **Dioxomethyläthylnaphthalintetrahydrid** $C_{13}H_{14}O_2$, s. Formel IV. *B.* Beim allmählichen

III. [Naphthalinring mit OH, ·C₂H₅, ·OH und CH₃·] oder [Naphthalinring mit CH₃, OH, ·C₂H₅, ·OH]

IV. [CH₃·Benzolring mit ·CO—CH·C₂H₅ und CH₂—CO] oder [CH₃-Benzolring mit ·CO—CH·C₂H₅ und CH₂—CO]

Eintragen von 100 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 500 g m-Xylol und 80 g Äthylmalonsäuredichlorid (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **3**, 122). — F: 63°. Kp_{20}: 182°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in Alkalien mit blutroter Farbe. — Bei der Oxydation durch CrO_3 entstehen Propionsäure und die Säure $HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Beim Schütteln mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid scheidet sich das Tetraketon $C_{28}H_{28}O_4$ (Syst. No. 724) aus. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° entsteht eine Säure $CH_3\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

5. **Faradiol** $C_{29}H_{48}O_2$ oder $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{31}H_{52}O_2$ s. S. 974.

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-diphenyl, 2-Phenyl-hydrochinon*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Phenyl-benzochinon-(1.4) mit Eisessig und Zinkstaub (BORSCHE, *A.* **312**, 221). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 96—98°.

2. ***2.2'-Dioxy-diphenyl, o.o-Diphenol*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Schmelzen von Diphenylenoxyd mit Ätzkali bei 200—230° (wobei man das Oxyd am besten mit der 5-fachen Menge Phenanthren vermischt); ist daher in der Kalischmelze des Rohfluorens aus Teer enthalten (KRAEMER, WEISSGERBER, *B.* **34**, 1665). Entsteht indessen aus reinem Fluoren beim Schmelzen mit Kali nicht (K., W.). Beim Schmelzen von Diphenyldisulfonsäure-(2.2') mit einem Gemisch von Kali und Natron (LIMPRICHT, *A.* **261**, 332). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Blättchen, die bei 71—73° (DIELS, BIBERGEIL, *B.* **35**, 304), 73—75° (K., W.) schmelzen und leicht verwittern (K., W.; D., B.). Krystallisiert aus Toluol wasserfrei in Prismen. Sintert gegen 103° (D., B.), schmilzt bei 109° (K., W.; D., B.). Kp_{768}: 315° (K., W.); Kp_{755}: 325—326° (korr.) (D., B.). Löst sich in ca. 120 Tln. siedendem Petroläther, sonst leicht löslich in organischen Mitteln (D., B.). Läßt sich der Sodalösung durch Äther und der Ätherlösung durch Soda entziehen (K., W.). — Wird beim Glühen mit Zinkstaub zu Diphenyl reduziert (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* **43**, 168). Geht durch Schmelzen mit $ZnCl_2$ in Diphenylenoxyd über (K., W.). Gibt mit Diazobenzol einen in Wasser schwer löslichen roten Farbstoff, der Wolle gelb färbt (K., W.). Mit Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ entsteht ein in Alkalien mit blauvioletter Farbe lösliches Phthalein (K., W.). — $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung dunkelrotviolett (K., W.).

Monomethyläther (?) $C_{13}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Man diazotiert o-Anisidin in Salzsäure mit Natriumnitrit, gibt zu der Diazolösung konz. Schwefelsäure, behandelt mit Wasserdampf, filtriert den nicht flüchtigen Rückstand ab und zieht ihn mit Äther aus (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 22). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 88—89°. Kp: ca. 310°. Löslich in Alkalien.

Dimethyläther, o.o-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = [-C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Man gibt zu 25 g o-Jod-anisol in 50—60 ccm Xylol 3 g Natriumdraht, läßt 12 Stdn. stehen und erhitzt dann am Rückflußkühler 7—8 Stdn. auf 180—200° (JANNASCH, KÖLITZ, *B.* **31**, 1745). Beim Erhitzen von o-Jod-anisol mit Kupferpulver (Naturkupfer C) auf 210—260° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 62). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 2.2'-Dioxy-diphenyl in einer konz. Lösung von 2 Mol.-Gew. KOH und wenig Wasser mit 2 Mol.-Gew. CH_3I im Druckrohr auf 100° (DIELS, BIBERGEIL, *B.* **35**, 304). — Prismen (aus Alkohol). F: 155° (J., K.), 154° (U., L.). Kp_{766}: 307—308° (korr.) (D., B.); Kp: 299,5—301° (J., K.). In der Wärme leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (U., L.). — Gibt beim Erhitzen mit wenig Alkohol und rauchender Salzsäure auf 200° Diphenylenoxyd (U., L.).

Diäthyläther $C_{16}H_{18}O_2 = [-C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Jod-phenetol mit Kupferpulver (GATTERMANN, *A.* **357**, 383). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 36—37°.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = [-C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid (KRAEMER, WEISSGERBER, *B.* **34**, 1667). — Krystalle (aus Xylol). F: 95°.

x.x.x'.x'-Tetrachlor-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_2Cl_4 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von 2.2'-Dioxy-diphenyl in Eisessig (DIELS, BIBERGEIL, *B.* **35**, 307). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 178° (korr.); schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Aceton (D., BI.). — Desinfizierende Wirkung: BECHHOLD, EHRLICH, *H.* **47**, 199; BE., *H.* **52**, 177; *C.* **1909 II**, 1938.

x.x'-Dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 g 2.2'-Dioxy-diphenyl in 20 ccm Chloroform mit einer Lösung von 3,5 g Brom in 20 ccm Chloroform (DIELS, BIBERGEIL, *B.* **35**, 306). — F: 188—189° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 g 2.2'-Dioxy-diphenyl in 20 ccm Eisessig mit 7 g Brom

und kocht am Rückflußkühler (D., Bi., *B.* **35**, 306). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus 95%igem Alkohol). F: 204—205° (korr.); sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig (D., Bi.). — Desinfizierende Wirkung: Bechhold, Ehrlich, *H.* **47**, 199.

3.3'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Man löst 2 g 2.2'-Dioxy-diphenyl in 10 ccm Eisessig und vermischt mit einer Lösung von 1,5 ccm Salpetersäure (D: 1.4) im doppelten Volum Eisessig; die ausgeschiedenen Krystalle löst man in siedendem Alkohol, aus welchem sich die 3.3'-Dinitro-Verbindung beim Erkalten ausscheidet (Diels, Bibergeil, *B.* **35**, 307). — Gelbbraune Nadeln. F: 189—190° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Äther. In verd. Alkalien mit roter Farbe löslich.

5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g 2.2'-Dioxy-diphenyl in 30 ccm Eisessig mit einem Gemisch von 7,5 ccm Salpetersäure (D: 1.4) und 5 ccm Eisessig; das Nitrierungsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, wobei die 3.3'-Dinitro-Verbindung ungelöst bleibt und die 5.5'-Dinitro-Verbindung aus den wäßr. Extrakten beim Erkalten auskrystallisiert (Diels, Bibergeil, *B.* **35**, 309). Aus Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton, Nitromalondialdehyd und überschüssiger wäßr. Natronlauge bei Zimmertemperatur (Hale, Robertson, *Am.* **39**, 690). — Gelbbraune Nadeln (aus heißem Alkohol durch Wasser); färbt sich bei ca. 210° dunkel und zersetzt sich bei höherer Temperatur völlig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig in heißem Wasser; fast unlöslich in Petroläther (D., B.). Farblose Nadeln (aus Aceton durch Ligroin); F: 301° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Essigester, heißem Aceton, heißem Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, heißem Wasser; fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff (H., R.).

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_6N_2 = [-C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl in wäßr. Natronlauge mit Dimethylsulfat unter Erwärmen (Hale, Robertson, *Am.* **39**, 694). — Nadeln (aus Aceton durch Ligroin). F: 264° (korr.). Leicht löslich in warmem Aceton, Chloroform, Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin, Wasser.

Monoäthyläther $C_{14}H_{12}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-keton in Alkohol mit Nitromalondialdehyd in Gegenwart von etwas wäßr. Natronlauge (H., R., *Am.* **39**, 695). — Nadeln (aus Aceton). F: 224° (korr.). Leicht löslich in warmem Aceton, Alkohol, löslich in warmem Chloroform, Benzol; unlöslich in Ligroin, Wasser.

Diäthyläther $C_{16}H_{16}O_6N_2 = [-C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyls mit C_2H_5I in siedender alkoh. Lösung (H., R., *Am.* **39**, 694). — Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 271° (korr.). Ziemlich löslich in warmem Aceton, Chloroform, schwer in Äther, heißem Benzol; unlöslich in Ligroin und Wasser.

3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_{10}N_4 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf 2.2'-Dioxy-diphenyl in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur (Diels, Bibergeil, *B.* **35**, 311). — F: 248—249° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol, Äther.

3. ***2.4'-Dioxy-diphenyl, o.p-Diphenol*** („δ-Diphenol") $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von p-Phenolsulfonsäure (Lincke, *J. pr.* [2] **8**, 44) oder o-Phenolsulfonsäure (Herzig, *B.* **13**, 2234) mit Kali. Durch Behandeln von Diphenylin $(H_2N)^2C_6H_4\cdot C_6H_4(NH_2)^4$ mit salpetriger Säure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Schmidt, Schultz, Strasser, *A.* **207**, 357). — Nadeln oder Prismen. Monoklin prismatisch (Fock, *A.* **207**, 360; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 18). F: 156—158° (L.; H.). 161° (Schm., Schu., St.). Kp: 342° (Schm., Schu., St.). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Bleiacetat gefällt (L.). — Wird durch starkes Erhitzen mit Zinkstaub zu Diphenyl reduziert (Schm., Schu., St.).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = [-C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid (Schm., Schu., St., *A.* **207**, 358). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 94°.

4. ***2.3- oder 3.4-Dioxy-diphenyl, x-Phenyl-brenzcatechin*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine wäßr., 70° warme Lösung von Brenzcatechin, neben anderen Produkten (Norris, Macintire, Corse, *Am.* **29**, 125, 128). — Krystalle (aus Petroläther). F: 136—136,5°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in CS_2 und heißem Wasser. Die kaltgesättigte wäßr. Lösung enthält 1,6 g im Liter. — Reduziert $AgNO_3$-Lösung. Gibt mit Bleinitrat und mit Bromwasser Fällungen. $FeCl_3$ erzeugt lichtgrüne Färbung, die beim Stehen in Rötlichbraun und bei Zusatz von Soda in Dunkelviolett übergeht.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylbrenzcatechin und Acetylchlorid (Norris, Macintire, Corse, *Am.* **29**, 128). — Sechsseitige Krystalle (aus Alkohol). F: 77—77,5°.

5. ***3.3'-Dioxy-diphenyl, m.m-Diphenol*** („α-Diphenol") $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **27**, 2108. — *B.* Neben „β-Diphenol" (S. 993) und anderen Produkten beim Schmelzen von Phenol mit KOH (BARTH, *A.* **156**, 93; B., SCHREDER, *B.* **11**, 1332). Durch Verschmelzen der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3') mit KOH (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3343). Aus 3.3'-Diamino-diphenyl durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser (H., T.). Man entamidiert Dianisidin $(H_2N)^4C_6H_3(O \cdot CH_3)^3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(NH_2)^4$ durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol und zerlegt den entstehenden Dimethyläther des 3.3'-Dioxy-diphenyls durch HI (H., T.). — Nadeln (aus Wasser). F: 123° (B., SCHR.), 123 5° (H., T.; SCHU., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem (B., SCHR.). — Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Diphenyl über (B., SCHR.). Gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid einen Orangefarbstoff (H., T.). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kornblumenblau (B., SCHR.), blauviolett (H., T.). Löst sich in nitrithaltiger konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe (H., T.). Die Lösung in Eisessig färbt sich mit Natriumnitrit gelb (H., T.).

Dimethyläther, m.m-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = [-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3.3'-Dioxy-diphenyls und Methyljodid in Alkohol bei 120—130° (BARTH, *A.* **156**, 98). Aus 3.3'-Dioxy-diphenyl und Dimethylsulfat in Natronlauge (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3343). Aus $(KO_3S \cdot NH \cdot NH)^4C_6H_3(O \cdot CH_3)^3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(NH \cdot NH \cdot SO_3K)^4$ (Syst. No. 2078) durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 226). Man kocht 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') (Syst. No. 2199) mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure und destilliert das Produkt mit Wasserdampf (ST.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 36° (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **27**, 2109; SCH., K.), 35,5° (ST.). Kp: 328°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser (ST.).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = [-C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-diphenyl, Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3343). — Blättchen und Tafeln. F: 82,5° (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **27**, 2109; SCH., K.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (H., T.).

6. ***4.4'-Dioxy-diphenyl, p.p-Diphenol*** („γ-Diphenol") $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-disulfonsäure-(4.4') mit 3 Tln. Ätzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 187; *Z.* **1871**, 260; DÖBNER, *B.* **9**, 130, 272; SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 337). Beim Kochen von Diphenyl-bis-diazoniumnitrat-(4.4') mit Wasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 96; SCHM., SCHU., *A.* **207**, 334). Durch Destillation von 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) mit Kalk (SCHM., SCHU., *A.* **207**, 346). Durch Destillieren von 4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') mit Kalk (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). Beim Erhitzen des Dimethyläthers des 4.4'-Dioxy-diphenyls mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2849). Durch Oxydation von Phenol mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (DIANIN, Ж. **23**, 508). — *Darst.* Man löst 50 g Benzidin in 60 ccm Salzsäure und 1 Liter Wasser, verdünnt die Lösung auf 5 Liter, versetzt mit 200 g konz. Schwefelsäure und fügt allmählich eine Lösung von 37 g $NaNO_2$ in der fünffachen Menge Wasser hinzu; die klare Lösung wird durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden gebracht (HIRSCH, *B.* **22**, 335). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 269—270° (Dö.), 272° (SCHM., SCHU.; DI.). Sublimiert in Schuppen (GR.; Dö.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Äther (Dö.). — Wird in äther. oder benzolischer Lösung durch Bleidioxyd oder Silberoxyd zu Diphenochinon $OC\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 675) oxydiert (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **38**, 1235). Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reduziert (Dö.). Liefert bei der Chlorierung in Eisessiglösung je nach der angewandten Chlormenge 3-Chlor-4.4'-dioxy-diphenyl, 3.3'-Dichlor-4.4'-dioxy-diphenyl, 3.5(?).3'-Trichlor-4.4'-dioxy-diphenyl und 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-diphenyl (CAIN, *Soc.* **85**, 10). PCl_5 erzeugt 4.4'-Dichlor-diphenyl, 3.4.4'.x.x-Pentachlor-diphenyl (Bd. V, S. 580) und 3.3'-Dichlor-4.4'-dioxy-diphenyl (SCHM., SCHU.; vgl. CAIN, *Soc.* **83**, 691). Konz. Schwefelsäure liefert unter 100° 4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), bei 120° außerdem 4.4'-Dioxy-diphenyl-trisulfonsäure-(4.4'.x), bei 180° nur 4.4'-Dioxy-diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x) (MOIR, *Soc.* **91**, 1305). Beim Kochen der alkal. Lösung von 4.4'-Dioxy-diphenyl mit CCl_4 entsteht 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(3) (FAURE, *Bl.* [3] **33**, 348). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (DI.), aber mit Chlorkalk eine sehr vergängliche violette Färbung (SCHM., SCHU.). 4.4'-Dioxy-diphenyl löst sich in konz. Schwefelsäure, das eine Spur NO_2 enthält, mit blauer Farbe (SCHM., SCHU.).

Dimethyläther, p.p-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = [-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Wismutnatrium auf p-Brom-anisol bei 150°, neben Wismut-tri-p-anisol (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2849). Beim Erhitzen von p-Jod-anisol mit Kupferpulver auf 230—240° (Ausbeute: 85%) (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 67). Entsteht neben einer Spur Diphenyl

bei der Einw. von Methylalkohol auf Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') (WINSTON, *Am.* **31**, 135). — Blättchen (aus Benzol). F: 172° (G.; W.). 173° (U., L.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (G.), Ligroin, Wasser (U., L.). Sublimiert leicht (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 4.4'-Dioxy-diphenyl (G.). Färbt sich beim Übergießen mit konz. Salpetersäure dunkelblau (G.).

Diäthyläther, p.p-Diphenetol $C_{16}H_{18}O_2 = [-C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dioxy-diphenyl mit KOH und Äthyljodid in Alkohol (HIRSCH, *B.* **22**, 336). Aus p-Jod-phenetol und Kupferpulver bei 230—240° (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 68). — Nadeln (aus Eisessig). F: 174—176° (H.), 176° (U., L.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig (H.) und siedendem Benzol (U., L.). — Einw. von Chlorsulfonsäure: MOIR, *Soc.* **91**, 1308.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = [-C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 336). — Nadeln. F: 159—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

3-Chlor-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_9O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Chlorieren von 4.4'-Dioxy-diphenyl in Eisessig (CAIN, *Soc.* **85**, 10). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 215°. Löslich in Alkohol, Äther.

3.3'-Dichlor-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_2Cl_2 = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Durch Chlorieren von 4.4'-Dioxy-diphenyl in Eisessig (CAIN, *Soc.* **85**, 10). Neben anderen Produkten bei der Einw. von PCl_5 auf 4.4'-Dioxy-diphenyl (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 340; vgl. C., *Soc.* **83**, 691). Man diazotiert 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenyl in konz. wäßr. Lösung und versetzt mit konz. Schwefelsäure (C., *Soc.* **83**, 691). — Nadeln (aus Wasser). F: 124° (C., *Soc.* **83**, 691). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Leicht in Alkalien löslich; durch Säuren aus dieser Lösung wieder fällbar (C., *Soc.* **83**, 691).

3.5(?).3'-Trichlor-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_7O_2Cl_3 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Durch Chlorieren von 4.4'-Dioxy-diphenyl in Eisessig (CAIN, *Soc.* **85**, 11). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 179°. Löslich in Alkohol und Äther.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_2Cl_4 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Durch Chlorieren von 4.4'-Dioxy-diphenyl in Eisessig (MAGATTI, *B.* **13**, 227; CAIN, *Soc.* **85**, 11). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 233° (unkorr.) (M.). — Eine eisessigsaure Lösung gibt beim Eingießen von rauchender Salpetersäure das Tetrachlor-diphenochinon $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CH}{CCl:CH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH\cdot CCl}>CO$ (M.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl („Bromhydrorosochinon") $C_{12}H_6O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenyl mit Brom (MAGATTI, *B.* **13**, 225). Aus Tetrabrom-diphenochinon (Syst. No. 675) beim Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge oder mit $KHSO_3$ (BAEYER, *A.* **202**, 123; BAEYER, Privatmitteilung). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 264° (M.; B.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (M.); unlöslich in warmer konz. Schwefelsäure (B.). — Geht durch Oxydation, z. B. mittels rauchender Salpetersäure (M.), wieder in Tetrabrom-diphenochinon über (B.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumnitrit in Acetonlösung unreines Dibrom-dinitro-dioxy-diphenyl (DAHMER, *A.* **333**, 364).

Diacetat $C_{16}H_{10}O_4Br_4 = [-C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGATTI, *B.* **13**, 225). — Nadeln. F: 245° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4.4'-Dioxy-diphenyl mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1.45) (KUNZE, *B.* **21**, 3331). Durch Diazotieren von Benzidin mit 6 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in saurer Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit siedender Schwefelsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 299). — Braune Nadeln oder Warzen (aus Eisessig). F: 272° (K.), 280° (SCHÜTZ, *B.* **21**, 3531). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig (SCH.).

Diäthyläther $C_{16}H_{16}O_6N_2 = [-C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man versetzt 10 g 4.4'-Diäthoxy-diphenyl mit 30 g Eisessig und fügt dann eine Lösung von 8 g Salpetersäure (mit 75% HNO_3) in 10 g Eisessig hinzu (HIRSCH, *B.* **22**, 336). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192—193°.

Diacetat $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [-C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZ, *B.* **21**, 3531). — Strohgelbe Nadeln. F: 215°.

3.x.3'.x'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_{10}N_4 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer Eisessig-Lösung von 4.4'-Dioxy-diphenyl mit überschüssiger Salpetersäure (KUNZE, *B.* **21**, 3333). — Gelbe Nadeln. F: 220° (K.), 225° (SCHÜTZ, *B.* **21**, 3532). — $NaC_{12}H_5O_{10}N_4$. Braunrote Nadeln (SCH.). — $Na_2C_{12}H_4O_{10}N_4$. Rote Nädelchen. Schwer löslich in Natronlauge (SCH.).

Diacetat $C_{16}H_{10}O_{12}N_4 = [-C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus der obigen Verbindung und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZ, *B.* 21, 3532). — Gelbe Nadeln. F: 236°.

x.x.x.x-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{10}O_{10}N_4 = C_{14}H_{10}O_2(NO_2)_4$. *B.* Durch Einw. rauchender Salpetersäure auf 4.4'-Dimethoxy-diphenyl (WINSTON, *Am.* 31, 138). — Strohgelbe Nadeln. F: 244,6°.

4.4'-Disulfhydryl-diphenyl, p.p-Diphenylendimercaptan $C_{12}H_{10}S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Bei der Reduktion des Diphenyl-disulfochlorid-(4.4') mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). Man tröpfelt eine Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') in eine 4%ige, auf 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium, löst das Produkt in Benzol und wäscht die Lösung mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser. Den nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibenden Rückstand kocht man mehrere Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 212). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176° (G., D.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (G., D.).

Dimethyläther $C_{14}H_{14}S_2 = [-C_6H_4\cdot S\cdot CH_3]_2$. *B.* Man führt 4.4'-Disulfhydryl-diphenyl durch Bleiacetat in essigsaurer Lösung in das Bleisalz $C_{12}H_8S_2Pb$ über und läßt CH_3I einwirken (OBERMEYER, *B.* 20, 2928). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185—186° (O.), 184° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 213).

Diäthyläther $C_{16}H_{18}S_2 = [-C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Disulfhydryl-diphenyl, alkoh. Kalilauge und Äthylbromid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 214). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135°.

p.p-Diphenylen-bis-thioglykolsäure $C_{16}H_{14}O_4S_2 = [-C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Vermischen von 4.4'-Disulfhydryl-diphenyl (s. o.) mit Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). — Schiffförmige Krystalle. F: 252°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in CS_2, Benzol und Äther.

7. ***x.x'-Dioxy-diphenyl***, („β-Diphenol") $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht in viel geringerer Menge als das 3.3'-Dioxy-diphenyl beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Kleine flimmernde Blättchen. F: 190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, und zwar schwerer als 3.3'-Dioxy-diphenyl. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist die gleiche wie bei 3.3'-Dioxy-diphenyl. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenyl.

8. ***x.x'-Dioxy-diphenyl*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

x.x'-Dinitro-x.x'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitro-phenol mit einer Lösung von $KMnO_4$; man setzt so lange $KMnO_4$, zuletzt in verdünnter Lösung, hinzu, bis die anfangs gelbe Farbe braun zu werden beginnt; dann destilliert man das freie o-Nitro-phenol ab, löst das gebildete Dinitrodioxydiphenyl in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Benzol um (GOLDSTEIN, Ж. 6, 193; *B.* 7, 734). — Kleine gelbe Nadeln. F: 184°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Äther, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Alkalien und Erdalkalien ist intensiv blutrot gefärbt. — Die Alkalisalze sind amorphe, schwarze, metallgrünglänzende Massen.

9. ***x.x-Dioxy-diphenyl*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{12}H_8(OH)_2$.

Oktachlor-dioxy-diphenyl, Perchlordiphenol $C_{12}H_2O_2Cl_8 = C_{12}Cl_8(OH)_2$. *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen von je 4 g Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ mit 4 g NaOH und 20 ccm Alkohol auf 140—160°; man behandelt das Produkt mit Wasser, fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure, nimmt den Niederschlag in verd. Ammoniak auf, säuert die ammoniakalische Lösung an und krystallisiert den Niederschlag aus Benzol um (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 883). — Dicke, beinahe quadratische Tafeln (aus Benzol). F: 233,5—234,5°. Sehr leicht löslich in Ammoniak und in Natronlauge. — Wird von PCl_5 bei 230° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_{14}H_6O_2Cl_8 = C_{12}Cl_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Perchlordiphenol, 2 Mol.-Gew. KOH und Methyljodid in Methylalkohol (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 884). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 226°.

Diacetat $C_{16}H_6O_4Cl_8 = C_{12}Cl_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Perchlordiphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 885). — Spießige Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194°.

10. ***1.2-Dioxy-acenaphthen, Acenaphthylenglykol*** $C_{12}H_{10}O_2$ = (s. nebenstehende Formel)

HO·HC——CH·OH

a) ***Hochschmelzende Form*** $C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Das Monoacetat entsteht beim Kochen von 2 g Acenaphthylendibromid mit 2 g KOH und 7—8 ccm Eisessig; man kocht das Monoacetat 2—3 Stunden mit methylalkoholischem Kali (EWAN, COHEN, *Soc.* 55, 578). Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form (S. 994).

bei 1-stdg. Kochen von 1 Tl. Acenaphthylendibromid mit 100 Tln. Wasser (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 205). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 204—205° (E., C.), 204° (G., J., *A.* **290**, 205). Wenig löslich in Methylalkohol und heißem Wasser (E., C.). Optisch inaktiv (G., J., *A.* **290**, 205). — Wird von $KMnO_4$ zu Naphthalsäure oxydiert (E., C.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat und Methyljodid auf 150° (E., C.) oder besser beim Aufkochen mit konz. Salzsäure (G., J., *A.* **290**, 197) entsteht Acenaphtenon $C_{10}H_6<{CH_2 \atop CO}$.

Monoacetat $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{12}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. S. 993, Z. 4 v. u. — Lange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—122,5° (unkorr.) (EWAN, COHEN, *Soc.* **55**, 579). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther und Eisessig.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = C_{12}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Monoacetat und Essigsäureanhydrid (EWAN, COHEN, *Soc.* **55**, 579). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 130°.

b) ***Niedrigschmelzende Form*** $C_{12}H_{10}O_2$. *B.* siehe oben bei der hochschmelzenden Form (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 205). — F: 145°. In Wasser und Alkohol viel löslicher als die hochschmelzende Form. Optisch inaktiv.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-diphenylmethan, 2.5-Dioxy-ditan, 2-Benzyl-hydrochinon*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Cyclohexandion-(1.4) in äther. Lösung unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff und Destillation des Rückstandes im Vakuum (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3486). — Schwach gefärbte Blättchen (aus heißem Wasser). F: 105°. Kp_{13}: 230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien — Reduziert Silbernitratlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. Gibt bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure Benzylchinon.

$\alpha.\alpha$-Dichlor-2.5-dimethoxy-ditan $C_{15}H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 24 g 2.5-Dimethoxy-benzophenon und 22 g PCl_5 beim Erwärmen (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 52). — Säulen (aus Äther). — Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser. Liefert mit Dimethylanilin 2.5-Dimethoxy-4'-dimethylamino-triphenylmethan. — Die Lösung in Benzol gibt mit $AlCl_3$ intensiv grüne Färbung.

2. ***2.2'-Dioxy-diphenylmethan, 2.2'-Dioxy-ditan*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-ditan $C_{15}H_{14}O_2Br_2 = CH_2(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Formaldehyd und p-Brom-anisol in Gegenwart von Schwefelsäure bei —10° bis 0° (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2362). — Feinpulveriger Niederschlag. F: 108°. Fast unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlicher beim Erwärmen, löslich in Eisessig und den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Salzsäure oder $AlCl_3$ nicht verseift, sondern nur teilweise zersetzt.

5.5'-Dibrom-2.2'-diäthoxy-ditan $C_{17}H_{18}O_2Br_2 = CH_2(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Brom-phenetol und Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure bei —10° bis 0° (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1492). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 143°. Fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig; leicht löslich in warmem Essigester, warmem Aceton, kaltem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff.

5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-ditan $C_{13}H_{10}O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHÖPFF, *B.* **27**, 2323. — *B.* Man trägt p-Nitro-phenol und dann wäßr. Formaldehydlösung unter Kühlung in konz. Schwefelsäure ein und erwärmt auf 60° (Höchster Farbw., D. R. P. 73946; *Frdl.* **3**, 77). — F: ca. 230° (Zers.); fast unlöslich in Ligroin, $CHCl_3$, CS_2, schwer löslich in Benzol und Xylol, sonst ziemlich leicht löslich (H. F.).

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenetol und Formaldehyd in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbwerke, D. R. P. 73946; *Frdl.* **3**, 77). — F: 217—218°. Ziemlich löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

3. ***2.4'-Dioxy-diphenylmethan, 2.4'-Dioxy-ditan*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.4'-Diamino-ditan durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Eintröpfeln in siedende verd. Schwefelsäure (Ausbeute: 60% der Theorie) (WAGNER, *J. pr.* [2] **65**, 313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. In Wasser schwer löslich, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich.

Dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-ditan, NaOH und CH_3I (W., *J. pr.* [2] **65**, 314). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 26°.

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-ditan, NaOH und C_2H_5I (W., *J. pr.* [2] **65**, 314). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 60°.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-ditan durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., *J. pr.* [2] **65**, 314). — Nadeln (aus Eisessig). F: 70°.

4. ***2.3- oder 3.4-Dioxy-diphenylmethan, 2.3- oder 3.4-Dioxy-ditan, x-Benzyl-brenzcatechin*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Monomethyläther, x-Benzyl-guajacol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkspänen (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 307). — Fluorescierendes Öl. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Kp_{436}: 269—270°. D_{13}^{13}: 1,1380.

5. ***3.3'-Dioxy-diphenylmethan, 3.3'-Dioxy-ditan*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-ditan durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung (AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 157). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 103°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Ligroin; löslich in heißem Wasser. — Über das Verhalten gegen Brom in siedendem Eisessig vgl. A., R., *A.* **356**, 171.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-ditan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., R. *A.* **356**, 158). — Blättchen (aus Ligroin). F: 57,5—58,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-3.3'-dioxy-ditan $C_{13}H_6O_2Br_6 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-ditan und Brom auf dem Wasserbade (A., R., *A.* **356**, 171). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 241—244°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

Diacetat $C_{17}H_{10}O_4Br_6 = CH_2(C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nädelchen (aus Eisessig). F: 224°. Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln (A., R., *A.* **356**, 172).

6. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan, 4.4'-Dioxy-ditan*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Ditan-disulfonsäure-(4.4') mit 2 Tln. Kali (STÄDEL, BECK, *A.* **194**, 318). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4.4'-Diamino-ditan und Kochen des Reaktionsproduktes (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1814; STÄDEL, HAASE, MOYAT, *A.* **283**, 163). — Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 158° (ST., B.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (ST., B.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (ST., B.). Wird aus der Lösung in Kalilauge durch CO_2 gefällt (ST., B.). — Der Diäthyläther wird von CrO_3 in Eisessig zu 4.4'-Diäthoxy-benzophenon $CO(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ oxydiert (ST., B.). Beim Erwärmen mit Brom in Eisessig entsteht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 66; AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 166). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in p-Oxy-benzoesäure und Phenol (ST., B.). Über die Einwirkung einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 73267; *Frdl.* **3**, 83. Verwendung zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe: D., H. & Co., D. R. P. 71377, 74629, 79082; *Frdl.* **3**, 701, 702, 722. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine braungelbe Trübung; auch Bleiacetat bewirkt eine Trübung (ST., B.). — $NaC_{13}H_{11}O_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in Äther, leicht (mit grüner Farbe) in Wasser und Alkohol (ST., B.). — $Na_2C_{13}H_{10}O_2$. Unterscheidet sich wenig von dem sauren Salze (ST., B.). — $BaC_{13}H_{10}O_2$. Krystalle. Unbeständig (ST., B.).

Dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4.4'-Dioxy-ditans und Methyljodid in Alkohol (STÄDEL, BECK, *A.* **194**, 323). Durch Vermischen einer Lösung von 60 g Anisol und 15 g Methylal in 280 g Eisessig mit einem kalten Gemisch von 36 g H_2SO_4 und 280 g Eisessig; nach 24 Stdn. neutralisiert man mit Natron und schüttelt mit Äther aus (TER MEER, *B.* **7**, 1200). — Blättchen (aus Alkohol). F: 52° (T. M.), 51° (FRITSCH, *A.* **315**, 140 Anm.), 48—49° (ST., B.). Kp: ca. 360° (T. M.), 330—340° (ST., B.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (T. M.). Löslich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure (T. M.).

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = CH_2(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4.4'-Dioxy-ditans und Äthyljodid in Alkohol (STÄDEL, BECK, *A.* **194**, 323). — Schuppen. F: 38° bis 39°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-ditan und Acetylchlorid (ST., B., *A.* **194**, 324). — Prismen (aus Alkohol). F: 69—70°.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_8O_2Cl_4 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-ditan in Äther mit Zink und HCl-haltigem Eisessig (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 237). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185—186°.

3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_7O_2Cl_5 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHCl\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzhydrol $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$ in Eisessig beim Sättigen mit HCl (Z., B., *A.* **362**, 232). — Nadeln. F: 134—135°.

Leicht löslich in Eisessig und heißem Benzol. — Liefert mit wäßr. Aceton leicht 3.5-Dichlor-1-[3.5-dichlor-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH:C<\begin{matrix}CH:CCl\\CH:CCl\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 752). Beim Lösen in Methylalkohol entsteht 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan, in heißem Eisessig mit krystallinischem Natriumacetat 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α-acetoxy-ditan. Die Lösung in Äther gibt mit Zink und HCl-haltigem Eisessig 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-ditan.

Diacetat $C_{17}H_{11}O_4Cl_5 = CHCl(C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.$\alpha$-Pentachlor-4.4'-dioxy-ditan und Acetylchlorid (Z., B., *A.* **362**, 233). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 93° (nach vorheriger Erweichung).

2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_4O_2Cl_8 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH_2\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Aus [2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl]-pyridiniumbromid bei 6-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 130—140° (ZINCKE, HUNKE, *A.* **349**. 94). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol $\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl:CCl\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 741) oder 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol oder 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Erhitzen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Z., H., *A.* **349**, 97). Aus 2.3.5.6.4[1]-Pentachlor-p-kresol (Z., BÖTTCHER, *A.* **349**, 101) oder aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4[1]-brom-p-kresol beim Schütteln mit 5%iger Natronlauge (Z., H., *A.* **349**, 98). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 279°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) Tetrachlorchinon, bei gelindem Erwärmen mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,5) die Verbindung $CH_2(C<\begin{matrix}CCl\cdot CO\\CCl:CCl\end{matrix}>CO)_2$ (Z., H., *A.* **349**, 95).

Diacetat $C_{17}H_8O_4Cl_8 = CH_2(C_6Cl_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, HUNKE, *A.* **349**, 95). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 257—258°.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_8O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von 4.4'-Dioxy-ditan und Verdunsten bei niederer Temperatur scheidet sich das Additionsprodukt $C_{13}H_8O_2Br_4 + HBr$ in gelben Krystallen ab; dasselbe verliert an der Luft HBr und löst sich in Alkohol unter Bildung von Äthylbromid und Abscheidung von Tetrabromdioxyditan (STÄDEL, BECK, *A.* **194**, 329). Aus 4.4'-Dioxy-ditan und Brom in Eisessig in der Wärme (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 67; AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 166). Man versetzt die Lösung von 1 Tl. 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol $\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{matrix}>CO$ in 5 Tln. Alkohol mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure und läßt stehen (Z., BUFF, *A.* **341**, 350). Man verreibt das Kondensationsprodukt aus 2.6.4[1]-Tribrom-p-kresol und Pyridin mit Sodalösung und etwas NaOH in Portionen von 10 g und leitet nach dem Verdünnen mit Wasser Wasserdampf durch die Flüssigkeit (AU., *B.* **36**, 1884). Aus Diisoamyl-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-amin (Syst. No. 1855) beim Kochen mit Eisessig (AU., SCHROETER, *A.* **344**, 162, 163). Aus 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-ditan durch Reduktion analog der Chlorverbindung (Z., BIRSCHEL, *A.* **362**. 241). — Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (ST., B.), 225—226° (Z., BI.). 226—227° (Z., KR.; AU.; AU., SCH.), 227° (Z., BU.). Leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Eisessig (Z., KR.; AU.). — Geht beim Stehen mit Brom in 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan über (Z., KR.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumnitrit 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-ditan (DAHMER, *A.* **333**, 365).

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_2Br_4 = CH_2(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan, Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol (AUWERS, *B.* **36**, 1887). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150—151°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und kaltem Eisessig.

Diacetat $C_{17}H_{12}O_4Br_4 = CH_2(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (AUWERS, *B.* **36**, 1886; ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 67). — Nadeln (aus Eisessig). F: 168—169° (AU.). 167—168° (Z., KR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Eisessig und heißem Ligroin (AU.).

3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_7O_2Br_5 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzhydrol $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ in Eisessig beim Sättigen mit HBr (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 238). — Täfelchen (aus Eisessig + HBr). F: 164—165°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol. — Reagiert analog der entsprechenden Chlorverbindung. Liefert beim Schütteln einer Lösung in Äther oder in Benzol-Benzin mit Wasser oder beim Rühren einer Lösung in Aceton mit Wasser 3.5-Dibrom-1-[3.5-dibrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752) beim Lösen in Methylalkohol 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan. Durch Reduktion entsteht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_6O_2Br_6 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan beim Stehen mit Brom (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 67). Aus 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752) und HI (Z., K., *A.* **330**, 73). Aus 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan und HI (Z., K., *A.* **330**, 80). Aus 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Z., BUFF, *A.* **341**, 346). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204° (Z., K.), 202—203° (Z., B.). Mäßig löslich in Benzol, Eisessig, leicht in Aceton, Äther (Z., K.). — Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan (Z., K.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumnitrit Tetrabrom-dinitro-4.4'-dioxy-ditan (S. 998) (DAHMER, *A.* **333**, 366).

Diacetat $C_{17}H_{10}O_4Br_6 = CH_2(C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 68). — Nadeln (aus Eisessig). F: 215°. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther.

α-Chlor-2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_5O_2ClBr_6 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot CHCl \cdot C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Eisessig auf 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752) (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 73). — Nadeln (aus Eisessig). F: 215—217°. — Verhält sich gegen wäßr. Aceton und gegen Methylalkohol wie 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan.

2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_5O_2Br_7 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan mit Brom auf 100° (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 68). Bei der Einw. von HBr auf 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752) (Z., K., *A.* **330**, 73). — Farblose Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). Die Prismen sintern gegen 194° und schmelzen gegen 205°. Die Nadeln schmelzen bei 205—206°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Eisessig, kaltem Benzol. — Wird von HI zu 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan reduziert. Verliert sehr leicht HBr unter Bildung von 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), so bei der Einw. von Äther, Alkohol, Aceton, Soda, Natriumacetat, konz. Schwefelsäure. Bei längerer Behandlung mit wasserhaltigem Aceton entsteht 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'.α-trioxy-ditan, beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan. Beim Erwärmen mit verd. Essigsäure oder auch mit Eisessig und Natriumacetat entsteht 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-acetoxy-ditan.

Diacetat $C_{17}H_9O_4Br_7 = CHBr(C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan, Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 71). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwerer in Alkohol, Eisessig.

2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktabrom-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_4O_2Br_8 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade, neben Formaldehyd (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 334). Aus 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-p-kresol durch Lösen in 5⁰/₀iger Natronlauge und Fällen mit Säure oder aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4¹-oxy-p-kresol beim Erhitzen auf 200° (Z., BÖTTCHER, *A.* **343**, 107). Aus Benzyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Eisessig (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 167). Bei der Einw. von KOH oder Eisessig auf das nicht ganz rein erhaltene Diisoamyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-amin, das aus 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-p-kresol und Diisoamylamin entsteht (AU., SCH., *A.* **344**, 169). — Nädelchen (aus Benzol); Nädelchen oder Blättchen (aus Acetylentetrachlorid). F: 280—281° (Z., BU.; Z., BÖ.), 276° bis 277° (AU., SCH.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Chloroform, Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Ligroin (AU., SCH.). Leicht löslich in Alkalien und Soda (Z., BU.).

Diacetat $C_{17}H_8O_4Br_8 = CH_2(C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Oktabrom-4.4'-dioxy-ditan, Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 108). Man setzt 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-p-kresol mit Diisoamylamin um und kocht die nicht ganz rein erhaltene Verbindung $HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 169). — Nädelchen (aus Benzol). F: 278—279° (Z., B.), 282° (AU., SCH.) — Schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol (AU., SCH.).

2.2'-Dinitro-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_{10}O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHÖPFF, *B.* **27**, 2323. — *B.* Man trägt m-Nitro-phenol und dann wäßr. Formaldehydlösung unter Kühlung in konz. Schwefelsäure ein (Höchster Farbw., D. R. P. 73951; *Frdl.* **3**, 78). — F: ca. 110° (Zers.) (H. F.). Fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton (H. F.).

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus m-Nitro-phenetol und Formaldehyd in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 73951; *Frdl.* **3**, 78). — F: 85—90°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_{10}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHÖPFF, *B.* 27, 2323. — *B.* Man trägt o-Nitro-phenol und dann wäßr. Formaldehydlösung unter Kühlung in konz. Schwefelsäure ein (Höchster Farbw., D. R. P. 72490; *Frdl.* 3, 77). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: ca. 200° (Zers.) (H. F.). Ziemlich löslich in Xylol und Amylalkohol, sonst sehr wenig löslich (H. F.).

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenetol und Formaldehyd in konz. Schwefelsäure (H. F., D. R. P. 72490; *Frdl.* 3, 77). — Schmilzt bei 210—215°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, ziemlich löslich in Toluol, Xylol.

5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_8O_6N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-ditan mit Eisessig und Natriumnitrit (DAHMEN, *A.* 333, 365). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. Ziemlich löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzin.

Diacetat $C_{17}H_{12}O_8N_2Br_2 = CH_2[C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-ditan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., *A.* 333, 366). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 185°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol; unlöslich in Äther, Benzin.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-x.x'-dinitro-4.4'-dioxy-ditan $C_{13}H_6O_6N_2Br_4 = CH_2[C_6HBr_2(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-ditan mit Eisessig und Natriumnitrit (D., *A.* 333, 366). — Dunkelgelbe Prismen (aus Benzol). F: 244°. Ziemlich löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol, sonst sehr wenig löslich.

Diacetat $C_{17}H_{10}O_8N_2Br_4 = CH_2[C_6HBr_2(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Tetrabrom-dinitro-4.4'-dioxy-ditan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., *A.* 333, 367). — Gelbliches Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, unlöslich in Äther, Benzin.

7. ***2.α-Dioxy-diphenylmethan, 2.α-Dioxy-ditan, Phenyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 2-Oxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4OH$.

α-Oxy-2-methoxy-ditan, 2-Methoxy-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylmagnesiumjodid und o-Methoxy-benzaldehyd in Äther; man zersetzt mit verd. Schwefelsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* 41, 332). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

3.5-Dichlor-2.α-dioxy-ditan, 3.5-Dichlor-2-oxy-benzhydrol $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-oxy-benzophenon und 3%igem Natriumamalgam in siedendem Alkohol (ANSCHÜTZ, SHORES, *A.* 346, 385). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94°.

8. ***3.α-Dioxy-diphenylmethan, 3.α-Dioxy-ditan, Phenyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, 3-Oxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-3-methoxy-ditan, 3-Methoxy-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumjodid auf m-Methoxy-benzaldehyd in Äther (STOERMER, *B.* 41, 323): — F: 41°. — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure 3-Methoxy-benzophenon.

9. ***4.α-Dioxy-diphenylmethan, 4.α-Dioxy-ditan, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4-Oxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus p-Oxy-benzophenon durch mehrstündiges Stehenlassen seiner wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (DÖBNER, *A.* 210, 253) oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Alkali (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* 39, 4031). — Nadeln (aus Wasser). F: 161° (D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, schwer in kaltem Wasser (D.). Löslich in Alkalien (D.). Die wäßr. (oder alkoh.) Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (D.).

α-Oxy-4-methoxy-ditan, 4-Methoxy-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Methoxy-benzhydrylamin mit Natriumnitrit (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] 77, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 58°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (B., L.). — Liefert bei der Einw. von Malonsäure unter Abspaltung von H_2O und CO_2 β-Phenyl-β-[p-methoxy-phenyl]-propionsäure (FOSSE, *C. r.* 143, 914).

3'-Chlor-4.α-dioxy-ditan, 3'-Chlor-4-oxy-benzhydrol $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3'-Chlor-4-oxy-benzophenon durch Natriumamalgam in verd. alkal. Lösung (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 39, 1936). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in kochendem Wasser.

3.5-Dibrom-4.α-dioxy-ditan, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzhydrol $C_{13}H_{10}O_2Br_2$. Existiert in einer benzoiden und einer chinoiden Form.

a) Benzoide Form $C_{13}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_6H_5\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{smallmatrix}>CO + H_2O$ (Syst. No. 653) durch

Einw. von Alkali oder beim Kochen mit Methylalkohol oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder bei der Einw. von $SnCl_2$ in Aceton (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 379). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 164—165°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, weniger leicht in Benzol, schwer in Benzin. — Geht bei der Einw. von HCl in Aceton in die chinoide Form über.

b) Chinoide Form $C_{13}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot HC<\begin{matrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{matrix}>CO$. *B.* Aus der benzoiden Form (s. o.) oder aus 3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) bei der Einw. von HCl auf deren Lösungen in Aceton (Z., W., *A.* **334**, 380). — Weiße Blättchen. Erweicht gegen 137—138° und schmilzt einige Grade höher. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, weniger leicht in Benzol.

3.5-Dibrom-4-oxy-α-methoxy-ditan, Methyl-[3.5-dibrom-4-oxy-benzhydryl]-äther $C_{14}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), Methylalkohol und Schwefelsäure (Z., W., *A.* **334**, 382). — Rhomboedrische (?) Krystalle (aus Benzin). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Benzin.

3.5-Dibrom-4-oxy-α-acetoxy-ditan, [3.5-Dibrom-4-oxy-benzhydryl]-acetat $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Eisessig und Schwefelsäure (Z., W., *A.* **334**, 383). Aus der chinoiden Form des 3.5-Dibrom-4.α-dioxy-ditans (s. o.) durch Eisessig (Z., W.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin.

3.5-Dibrom-α-methoxy-4-acetoxy-ditan, Methyl-[3.5-dibrom-4-acetoxy-benzhydryl]-äther $C_{16}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-α-methoxy-ditan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **334**, 382). — Nadeln (aus Eisessig). F: 97°.

3.5-Dibrom-4.α-diacetoxy-ditan, [3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzhydryl]-acetat $C_{17}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4.α-dioxy-ditan oder aus 3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **334**, 384). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 109°.

10. ***4.4'-Dioxy-2-methyl-diphenyl*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-2-methyl-diphenyl durch Diazotieren und Verkochen (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2551). — Blättchen (aus Wasser). F: 155—157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und in kaltem Wasser.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-dibenzyl, α.β-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht beim Kochen des in salzsaurer Lösung diazotierten 2.2'-Diamino-dibenzyls mit Wasser (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 99). — Krystalle (aus Wasser). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ätzalkalien mit gelbgrüner Farbe.

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_2 = [-CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-stilben durch Destillation mit Zinkstaub (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 540). — Prismen (aus Alkohol). F: 83—84°. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre 4.4'-Dimethyl-tolan (Bd. V, S. 677).

α.α'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthan, 2.2'-Dimethoxy-stilbendibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = [-CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-stilben (F: 136°) (S. 1022) und Brom (KOPP, *A.* **277**, 358). — F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

4.4'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-dibenzyl, α.β-Bis-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{16}O_6N_2 = [-CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf 4-Nitro-2-methoxy-1-methyl-benzol (S. 365) in Gegenwart von methylalkoh. Kali (GREEN, DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2080). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 178—180°.

2. ***4.4'-Dioxy-dibenzyl, α.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-dibenzyl durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung (HEUMANN, WIERNIK, *B.* **20**, 914). — Nadeln (aus Wasser). F: 189°.

Eine mit 4.4'-Dioxy-dibenzyl wahrscheinlich identische Verbindung entsteht neben p-Oxy-benzoesäure beim Schmelzen der durch Sulfurieren von Dibenzyl entstehenden Dibenzyldisulfonsäure (Syst. No. 1542) mit Kali bei höherer Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). —

Blättchen. F: 185°. Sublimiert in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem.

4.4'-Dimethoxy-dibenzyl, α.β-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{18}O_2 = [-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Bis-[4-methoxy-benzyl]-disulfid beim Erhitzen mit Kupferpulver für sich oder in Xylollösung (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 329). Wurde bei der Aufarbeitung erhalten, als man Anisylchlorid (S. 403), Magnesium und wenig Jod in Äther erwärmte und Cotarnincyanid eintrug (FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (F., R.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol und Benzol (M., Z.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (M., Z.). Gibt mit Brom in Chloroform ein Dibromderivat (S. 1001, Z. 3 v. u.) (M., Z.).

α.α'-Dichlor-4.4'-dioxy-dibenzyl, α.β-Dichlor-α.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Dioxy-stilbendichlorid $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = [-CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$. *B.* Aus „Stilbenchinon" $[O:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C:CH-]_2$ und HCl-haltigem Eisessig (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 170). — Nadeln. Verhält sich dem 4.4'-Dioxy-stilbendibromid (S. 1001) analog.

α.α'-Dichlor-4.4'-diacetoxy-dibenzyl, α.β-Dichlor-α.β-bis-[4-acetoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Diacetoxy-stilbendichlorid $C_{18}H_{16}O_4Cl_2 = [-CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus 4.4'-Diacetoxy-stilben und Chlor in Eisessig, neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 180). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Benzin. — Wird durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von „Stilbenchinon" zersetzt. Beim Erhitzen auf 220° entsteht α-Chlor-4.4'-diacetoxy-stilben. Mit methylalkoh. Kali entstehen der α.α'-Dimethyläther des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls (F: 220°) und 4.4'-Dioxy-tolan. Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Z., M., *A.* **335**, 188.

b) Niedrigschmelzende Form. Bildung s. o. bei der hochschmelzenden Form (Z., M., *A.* **335**, 181). — Prismen (aus Benzol) mit Krystallbenzol; Nadeln (aus Methylalkohol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Benzol, sehr wenig in Benzin. — Kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Erhitzen mit HCl-haltigem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° in die isomere, bei 220° schmelzende Form (s. o.) verwandelt werden. Geht beim Erhitzen auf 220° unter HCl-Abspaltung in α-Chlor-4.4'-diacetoxy-stilben über. Mit methylalkoh. Kali erhält man den α.α'-Dimethyläther des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls (F: 220°) und 4.4'-Dioxy-tolan. Bei der Einw. von wäßr. Kalilauge in Aceton entsteht 4.4'-Dioxy-stilben. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen zwei isomere Tetraacetate des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls und 4.4'-Diacetoxy-stilben.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl, α.β-Bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{10}O_2Cl_4 = [-CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH]_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben (S. 1024) in stark verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 50). Durch Reduktion des 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolantetrachlorids (S. 1001) in der gleichen Weise (Z., FR.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Eisessig; unzersetzt löslich in Soda und Alkalilösung.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4Cl_4 = [-CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 50). — Nadeln (aus Eisessig). F: 159°.

α.α.α'.α'-Tetrachlor-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, α.α.β.β-Tetrachlor-α.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Dimethoxy-tolantetrachlorid $C_{16}H_{14}O_2Cl_4 = [-CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 4.4'-Dimethoxy-tolan in Chloroform (WIECHELL, *A.* **279**, 339). — Würfel (aus Chloroform). F: 169°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, weniger in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

α.α.α'.α'-Tetrachlor-4.4'-diäthoxy-dibenzyl, α.α.β.β-Tetrachlor-α.β-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Diäthoxy-tolantetrachlorid $C_{18}H_{18}O_2Cl_4 = [-CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. Bildung wie bei der vorhergehenden Verbindung (WIECHELL, *A.* **279**, 341, 342). — Krystalle. F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und CS_2.

3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl, α.β-Dichlor-α.β-bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-äthan, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilbendichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_6 = [-CHCl \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH]_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 4.4'-Dioxy-stilben (ZINCKE, *J. pr.* [2] **59**, 235; Z., FRIES, *A.* **325**, 51). — Nadeln mit 2 Mol. Essigsäure (aus Eisessig). F: 240° (Zers.) (Z., F.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Chloroform, Benzol, Eisessig (Z., F.). — Geht beim Behandeln mit Wasser, Sodalösung, wäßr. Aceton, Alkohol oder Essigsäure in Tetrachlorstilbenchinon $O:C_6H_2Cl_2:CH \cdot CH:C_6H_2Cl_2:O$ über (Z., F.). Liefert bei fortgesetztem Kochen mit 15—20 Tln. Essigsäureanhydrid hauptsächlich 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-daicet-

oxy-stilben, in geringerer Menge das bei 173° schmelzende 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α.α'-tetra-acetoxy-dibenzyl, sowie das 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-diacetoxy-stilbendichlorid (Z., F.).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_4Cl_6$ = $[-CHCl\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetra-chlor-4.4'-dioxy-stilbendichlorid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 65). — Täfelchen oder Stäbchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, leichter in Aceton.

3.5.3'.5'.α.α.α'.α'-Oktachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl, α.α.β.β-Tetrachlor-α.β-bis-[3.5-di-chlor-4-oxy-phenyl]-äthan, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolantetrachlorid $C_{14}H_6O_2Cl_8$ = $[-CCl_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH]_2$. *B.* Beim Chlorieren von 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben oder von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan in Eisessiglösung (ZINCKE, *J. pr.* [2] **59**, 231; Z., FRIES, *A.* **325**, 82). — Krystalle mit 2 Mol. Essigsäure (aus Eisessig). Die Essigsäure entweicht im luftverdünntem Raum bei 50—60° (Z., F.). F: 222° (Zers.) (Z.; Z., F.). Leicht löslich in Äther und Aceton, ziemlich schwer in Eisessig (Z., F.). — Geht beim Erwärmen mit Alkohol oder wäßr. Aceton in Hexachlorstilbenchinon $O:C_6H_2Cl_2:CCl\cdot CCl:C_6H_2Cl_2:O$ über (Z.; Z., F.). Bei der Reduktion wird 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben gebildet (Z.; Z., F.). Wird von Chlor in zwei Verbindungen $C_{14}H_5O_2Cl_{13}$ (s. bei 4.4'-Diamino-tolan, Syst. No. 1789) übergeführt (Z., F.).

Diacetat $C_{18}H_{10}O_4Cl_8$ = $[-CCl_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5.3'.5'-α.α.α'.α'-Oktachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 87). — Krystalle. F: 176—177°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aceton, schwer in Benzin.

α.α'-Dibrom-4.4'-dioxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Dioxy-stilbendibromid $C_{14}H_{12}O_2Br_2$ = $[-CHBr\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-stilben und Brom in Äther unter Kühlung (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 167, 169). Aus Stilbenchinon $O:C_6H_4:CH\cdot CH:C_6H_4:O$ und HBr (Z., M.). — Nadeln (aus Aceton). Färbt sich beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich allmählich. Unlöslich in Benzol, Benzin. In Alkohol, Eisessig unter Zers. löslich. — Liefert mit Wasser oder Soda Stilbenchinon, mit Natronlauge das Natriumsalz des Stilbenchinhydrons. Mit Methylalkohol entstehen die beiden stereoisomeren benzoiden α.α'-Dimethyläther des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls und der chinoide α.α'-Dimethyläther des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls. Geht bei zu langem Erhitzen mit Aceton in 4.4'-Dioxy-stilben über. Essigsäureanhydrid liefert zwei isomere Diacetylverbindungen.

α.α'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Dimethoxy-stilbendibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2$ = $[-CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-stilben in CCl_4 durch Brom bei 24-stdg. Stehen (HOERING, GRÄLERT, *B.* **42**, 1207). Aus 4.4'-Dimethoxy-stilben und Brom in Chloroform (LAW, *Soc.* **91**, 759). — Nadeln (aus Benzol); Nadeln oder Platten (aus Xylol). F: 178° (Zers.) (H., G.), 180° (Zers.) (L.). Schwer löslich in Benzol (H., G.), fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (L.).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-stilben und Brom in Chloroform (KOPP, *A.* **277**, 361). — Nadeln (aus CS_2). F: 145° (WIECHELL, *A.* **279**, 341). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (W.).

α.α'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Diäthoxy-stilbendibromid $C_{18}H_{20}O_2Br_2$ = $[-CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diäthoxy-stilben und Brom (WIECHELL, *A.* **279**, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

α.α'-Dibrom-4.4'-diacetoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[4-acetoxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Diacetoxy-stilbendibromid $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ = $[-CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus Stilbenchinon und Acetylbromid (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 170, 175, 178). Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) beim Behandeln von 4.4'-Dioxy-stilbendibromid mit Essigsäureanhydrid (Z., M.). Neben der niedrigschmelzenden Form bei der Einw. von Brom auf 4.4'-Diacetoxy-stilben in CS_2 (Z., M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). Schwer löslich. — Gibt beim Aufbewahren HBr ab. Bei vorsichtigem Schmelzen entsteht α-Brom-4.4'-diacetoxy-stilben. Konz. Schwefelsäure erzeugt Stilbenchinon. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen zwei isomere Tetraacetate des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls und 4.4'-Diacetoxy-stilben.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-stilbendibromid und Essigsäureanhydrid, neben der hochschmelzenden Form (s. o.) (Z., M., *A.* **335**, 176, 179). Neben der hochschmelzenden Form beim Behandeln von 4.4'-Diacetoxy-stilben mit Brom in CS_2 (Z., M.). — Würfelförmige Krystalle (aus Benzol) mit Krystallbenzol; Nadeln (aus Benzin oder Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Eisessig. — Geht beim Schmelzen in die isomere, bei 215° schmelzende Form über. Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Z., M., *A.* **335**, 188.

x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{16}O_2Br_2$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl und Brom in Chloroform (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 330). — Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol.

3.5.3′.5′-Tetrachlor-α.α′-dibrom-4.4′-dioxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-äthan, 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilbendibromid $C_{14}H_8O_2Cl_4Br_2 = [-CHBr\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH]_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine bromwasserstoffhaltige Lösung von 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben in heißem Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 53). — Nadeln (aus HBr-haltigem Eisessig). F: 248° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten löslich in Aceton. — Geht leicht in 3.5.3′.5′-Tetrachlor-stilbenchinon über. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-stilben und 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-stilbendibromid.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_4Cl_4Br_2 = [-CHBr\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Neben 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-stilben bei längerem Kochen des 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilbendibromids mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 66). Aus 3.5.3.′5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-stilben und Brom in Eisessig (Z., F.; Z., WAGNER, *A.* **338**, 243). — Tafeln (aus Benzol). F: 218° (Z. F.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (Z., F.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylatlösung 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolan und 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-α.α′-diäthoxy-dibenzyl (Z., W.; vgl. Z., F.).

3.5.3′.5′.α.α′-Hexachlor-α.α′-dibrom-4.4′-dioxy-dibenzyl, α.β-Dichlor-α.β-dibrom-α.β-bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-äthan, 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolandichloriddibromid $C_{14}H_6O_2Cl_6Br_2 = [-CClBr\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH]_2$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-α.α′-dibrom-stilbenchinon $\left[O:C<^{CCl:CH}_{CCl:CH}>C:CBr-\right]_2$ beim Stehen mit HCl-gesättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 250). — Nadeln (aus Benzol). F: 222—223° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol und Aceton, weniger in Eisessig. — Spaltet bei vorsichtigem Erhitzen auf 190—195° oder beim Kochen mit Benzol Brom ab, unter anderen Bedingungen 2 HBr oder HCl und HBr. Mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.5.3.′5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-benzil.

3.5.3′.5′.α.α′-Hexabrom-4.4′-dioxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan, 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-stilbendibromid $C_{14}H_8O_2Br_6 = [-CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH]_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 4.4′-Dioxy-stilben in Eisessiglösung (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 32). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 265° (Zers.). Kaum löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in heißem Xylol und Aceton. leicht in siedendem Nitrobenzol. — Gibt mit Alkali eine grüne Verbindung. Geht durch Reduktion hauptsächlich in 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-stilben über. Wandelt sich in Berührung mit wäßr. Alkohol oder Aceton, sowie beim Kochen mit Alkohol in 3.5.3′.5′-Tetrabrom-stilbenchinon um.

3.5.3′.5′.α.α′-Hexabrom-4.4′-dimethoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[3.5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-äthan, 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dimethoxy-stilbendibromid $C_{16}H_{12}O_2Br_6 = [-CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Eintragen von 4.4′-Dimethoxy-stilben in gekühltes, 2—3% $AlCl_3$ enthaltendes Brom (AUWERS, *B.* **36**, 1888). — Blättchen (aus Xylol). F: 228—230° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Xylol, sonst sehr wenig löslich bzw. unlöslich. Zers. sich beim Aufbewahren. — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Xylollösung 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dimethoxy-stilben.

3.5.3′.5′.α.α′-Hexabrom-4.4′-diacetoxy-dibenzyl, α.β-Dibrom-α.β-bis-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-äthan, 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-stilbendibromid $C_{18}H_{12}O_4Br_6 = [-CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Neben 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-stilben und dem hochschmelzenden 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′.α.α′-tetraacetoxy-dibenzyl beim Kochen des 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-stilbendibromids mit viel Essigsäureanhydrid (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 43). Aus 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-diacetoxy-stilben und überschüssigem Brom in CS_2 (Z., FR.). — Täfelchen (aus Benzol). F: 261° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol.

3. *4.α-Dioxy-dibenzyl, α-Oxy-β-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-carbinol* $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3.5.α′-Tribrom-4.α-dioxy-dibenzyl, β-Brom-α-oxy-β-phenyl-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.α.α′-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl in Aceton bei tropfenweisem Zusatz von Wasser (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 115). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig.]

3.5.α′-Tribrom-4-oxy-α-acetoxy-dibenzyl, β-Brom-α-acetoxy-β-phenyl-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{13}O_3Br_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.α.α′-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl beim Schütteln mit 1 Tl. Natriumacetat und 20 Tln. Eisessig bis zur Lösung (Z., G., *A.* **349**, 116). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 135°

(nach vorherigem Sintern). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Benzol, schwer in Benzin. — Liefert mit Essigsäureanhydrid 3.5.α'-Tribrom-4.α-diacetoxy-dibenzyl.

3.5.α'-Tribrom-4.α-diacetoxy-dibenzyl, β-Brom-α-acetoxy-β-phenyl-α-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{15}O_4Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.α'-Tribrom-4.α-dioxy-dibenzyl und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 117). Aus 3.5.α'-Tribrom-4-oxy-α-acetoxy-dibenzyl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142—143°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

α'-Nitro-4.α-dimethoxy-dibenzyl, β-Nitro-α-methoxy-β-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α'-Nitro-4-methoxy-stilben und methylalkoh. Kali (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 285). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 139°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

4. *α.α'-Dioxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-äthan, α.α'-Diphenyl-äthylenglykol* $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

a) ***Inakt. nicht spaltbare Form, Hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot C_6H_5$.

B. Beim Erhitzen von Isohydrobenzoin mit Benzoesäureanhydrid entstehen Hydrobenzoin-dibenzoat und Isohydrobenzoin-mono- und -dibenzoat (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 286). α-Stilbendibromid (Bd. V. S. 602) gibt beim Kochen mit Silberacetat in Eisessiglösung Hydrobenzoin-diacetat und Isohydrobenzoin-mono- und -diacetat (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 262; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **145**, 345; **180**, 177). Beim Kochen von α-Stilbendibromid mit Silberbenzoat in Xylol erhält man die Benzoate des Hydrobenzoins und des Isohydrobenzoins (FORST, ZINCKE). Hydrobenzoin entsteht beim Erwärmen von inaktivem nicht spaltbarem α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1787) in salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ auf dem Wasserbade (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 644). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzoin in Wasser oder verd. Alkohol (GRIMAUX, *B.* **2**, 281; FORST, ZINCKE), neben sehr wenig Isohydrobenzoin (BREUER, ZINCKE, *A.* **198**, 153). Durch Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in feuchtem Äther, neben Spuren Isohydrobenzoin (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1390). Beim Erhitzen von Benzoin mit mindestens 40°/₀iger Kalilauge bis auf 195°, neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1987). Beim Erhitzen von Benzoin mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr und unter Luftabschluß (5 Stunden lang auf 160—170° oder 15 Stunden lang auf 120—130°), neben anderen Produkten (ZININ, *J. pr.* [1] **99**. 496; *Z.* **1868**, 343). Beim Erhitzen von Benzoin mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr, neben Isohydrobenzoin und anderen Produkten (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1605; vgl. ZININ, *J. pr.* [1] **98**, 496; *Z.* **1868**, 344; JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 94, 96; LIM., SCHWANERT, *B.* **4**, 335; GARNER, *Am.* **32**, 590). Aus Benzoin und Alkohol im Lichte, neben Isohydrobenzoin (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100; *B.* **34**. 1539). Beim Erhitzen von Benzil mit Natriumamalgam und Wasser (FORST, ZINCKE). Beim Behandeln von Benzaldehyd mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZININ, *A.* **123**, 125). Entsteht neben Benzylalkohol und Isohydrobenzoin beim Behandeln von Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (FITTIG, AMMANN, *A.* **168**, 70). Bei der Einw. von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid entsteht Hydrobenzoindiacetat (PAAL, *B.* **16**, 636); wendet man Benzoylchlorid statt Acetylchlorid an, so erhält man wesentlich Isohydrobenzoin-dibenzoat, neben Hydrobenzoindibenzoat (PAAL, *B.* **17**, 909). Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin entstehen bei der elektrolytischen Reduktion von Benzaldehyd in Kaliumdisulfitlösung (KAUFFMANN, *Z. El. Ch.* **2**, 366), oder besser in alkoh.-alkal. Lösung (KAUFF., *Z. El. Ch.* **4**, 461). ferner auch in verd. alkoh.-schwefelsaurer Lösung (LAW, *Soc.* **91**, 755). Hydrobenzoin entsteht neben Isohydrobenzoin bei der Einw. von Alkohol (CIAMICIAN, SILBER. *R. A. L.* [5] **10** I, 99; *B.* **34**, 1538), oder Benzylalkohol (CI., SI., *R. A. L.* [5] **12** I, 236; *B.* **36**, 1576) auf Benzaldehyd im Lichte. Auch bei der Belichtung von Benzaldehyd für sich wurde Hydrobenzoin neben anderen Produkten erhalten (CI., SI., *R. A. L.* [5] **18** I, 217; *B.* **42**, 1387). Benzophenon gibt mit Benzylalkohol beim Belichten Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (CI., SI., *R. A. L.* [5] **12** I. 237; *B.* **38**, 1577). — *Darst.* Je 10 g Benzoin werden mit der 10—12-fachen Menge von 40—50°/₀igem Alkohol gelinde erwärmt und mit kleinen Stücken 4°/₀igem Natriumamalgam versetzt, bis alles Benzoin gelöst ist; das freiwerdende Natron wird von Zeit zu Zeit mit verd. Schwefelsäure abgestumpft. Dann gießt man ab, verdunstet einen Teil des Alkohols und versetzt mit Wasser; das gefällte rohe Hydrobenzoin nimmt man in Alkohol auf. filtriert ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Das gefällte Hydrobenzoin wird aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert; aus den Mutterlaugen kann man eine kleine Menge Isohydrobenzoin gewinnen (BREUER, ZINCKE, *A.* **198**, 151, 153).

Atlasglänzende Blättchen (aus heißem Wasser, heißer Essigsäure oder heißem wäßr. Alkohol); Tafeln (aus absol. Alkohol). Monoklin (BODEWIG, *A.* **182**, 274; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 195). Hydrobenzoin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). F: 134° (FORST, ZINCKE) 136° (ZININ, *Z.* **1868**, 344), 138° PAAL, *B.* **16**, 637), 138—139° (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I. 99; *B.* **34**, 1538). Siedet oberhalb 300° (ZININ, *A.* **123**, 127). Löslich in 400 Tln. Wasser bei 15° und in 80 Tln. siedendem Wasser (FITTIG, AMMANN). Leicht löslich in heißem Alkohol (ZININ, *A.* **123**, 127; FITTIG, AMMANN). Kryoskopisches Verhalten in Dibenzyl: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 312.

Hydrobenzoin geht beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,36) in Benzoin über; stärkere Salpetersäure liefert Benzil (ZININ, *A.* **123**, 128; ZINCKE, *A.* **198**, 123; vgl. AUWERS, *B.* **24**. 1777). Mit dem gleichen Vol. Eisessig verdünnte rote rauchende Salpetersäure führt Hydrobenzoin sofort in Benzoin über (AU.). Mit Chromsäuregemisch entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure und etwas Harz (ZINCKE; AU.). Bei der Oxydation von Hydrobenzoin mit $KMnO_4$ in schwach saurer Lösung wurde Benzaldehyd erhalten; einmal entstand daneben eine kleine Menge Benzil (AU.). Läßt man Brom auf eine auf 100° erhitzte Lösung von Hydrobenzoin in Eisessig einwirken, so erhält man Benzil und etwas Stilbendibromid (AU.). Auch durch Bromwasser im Sonnenlichte wird Hydrobenzoin zu Benzil oxydiert (v. PECHMANN, *B.* **23**, 2428). Hydrobenzoin liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome Stilben (IRVINE, WEIR. *Soc.* **91**, 1390). Bei der Einw. von PCl_3 auf Hydrobenzoin entsteht α-Stilbendichlorid (Bd. V, S. 600) (ZINCKE, *B.* **10**, 1003; *A.* **198**, 137). Bei der Behandlung mit PCl_5 erhält man α- und β- Stilbendichlorid (FITTIG, AMMANN, *A.* **168**, 73; ZINCKE, *B.* **10**, 999; *A.* **198**, 129). Mit PBr_5 liefert Hydrobenzoin α-Stilbendibromid (ZINCKE, *A.* **198**, 127). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure gibt Hydrobenzoin das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2$ (F: 131—132°) (Syst. No. 2684) und Diphenylacetaldehyd (BREUER, ZINCKE. *A.* **198**, 155). Das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2$ entsteht auch beim Verreiben von Hydrobenzoin mit P_2O_5 (AU., *B.* **24**, 1782).

Monomethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoinmethyläther durch Reduktion mit Natriumamalgam in feuchtem Äther (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1390). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 100—102°. — Gibt bei der Dest. mit Zinkstaub Stilben.

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_2 = [-CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man fügt zu 1 Mol.-Gew. Hydrobenzoin in 4 Mol.-Gew. Methyljodid und etwas Aceton 2 Mol.-Gew. Silberoxyd und erwärmt 10 Std. auf dem Wasserbade (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1390). — Prismen (aus Äther). F: 140—142°. — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom Stilben.

Monoacetat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoin mit Eisessig auf 170—180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **160**, 190; FORST, ZINCKE. *A.* **182**, 274). — Nadeln (aus Eisessig mit Wasser). F: 84° (F., Z.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (F., Z.).

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = [-CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Kochen von α-Stilbendibromid mit Silberacetat in Eisessig (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 262, 275; v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 174). Beim Erhitzen von Hydrobenzoin mit Eisessig (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **160**, 190; FO., Z.) oder mit Essigsäureanhydrid (L., SCH.; FO., Z.) oder mit Acetylchlorid (L., SCH.: FITTIG, AMMANN, *A.* **168**, 72; FO., Z.). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B.* **16**, 636). — Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* **182**, 275; vgl. auch *Groth, Ch. Kr.* **5**. 195). F: 134° (FO., Z.), 134—135° (PAAL), 135° (L., SCH.). Nicht leicht löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (FO., Z.). — Liefert mit PCl_5 α-Stilbendichlorid (PAAL).

b) ***Inaktive spaltbare Form, Isohydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot C_6H_5$ und $C_6H_5\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Stilbendibromid und Kaliumacetat in Eisessig erhält man beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—165° Isohydrobenzoindiacetat und Stilben (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 262, 266). α-Stilbendibromid und Silberacetat liefern das Monoacetat des Isohydrobenzoins und die Diacetate von Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 262). Isohydrobenzoin entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von $NaNO_2$ auf inakt. spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1787) in verd. salzsaurer Lösung (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3169, 3181). Auch bei der Einw. von $NaNO_2$ auf inakt. spaltbares sowie inakt. nichtspaltbares α.β-Diphenyl-α-oxy-β-amino-äthan in verd.

salzsaurer Lösung wurde Isohydrobenzoin neben anderen Produkten erhalten (ERLENMEYER jun., *A*. **307**, 129, 136). Isohydrobenzoin entsteht in geringer Menge neben viel Hydrobenzoin bei der Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (BREUER, ZINCKE, *A*. **198**, 153) oder in feuchtem Äther (IRVINE, WEIR, *Soc*. **91**, 1390). Beim Erhitzen von Benzoin mit 80%iger Kalilauge auf 100°, neben Hydrobenzoin (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B*. **35**, 1987). Beim Erhitzen von Benzoin mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr, neben Hydrobenzoin und anderen Produkten (IRVINE, MC NICOLL, *Soc*. **93**, 1605; vgl. ZININ, *J. pr*. [1] **98**, 496; *Z*. **1868**, 344; JENA, LIMPRICHT, *A*. **155**, 94. 96; LIM., SCHWANERT, *B*. **4**, 335; GARNER, *Am*. **32**, 590). Aus Benzoin und Alkohol im Lichte, neben Hydrobenzoin (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100; *B*. **34**, 1539). Entsteht neben Hydrobenzoin bei der Behandlung von Benzaldehyd mit Natriumamalgam, in größerer Menge namentlich dann, wenn das Amalgam auf ein am Kühler erhitztes Gemisch von Benzaldehyd und Wasser einwirkt (FITTIG, AMMANN, *A*. **168**, 70). Isohydrobenzoin entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Magnesiumamalgam auf Benzaldehyd, neben anderen Produkten (KLING, ROY, *C. r*. **144**, 1113; *Bl*. [4] **1**, 699). Isohydrobenzoindibenzoat entsteht neben Hydrobenzoindibenzoat beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Benzoylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B*. **17**, 909). Isohydrobenzoin entsteht neben Hydrobenzoin bei der elektrolytischen Reduktion von Benzaldehyd in Kaliumdisulfitlösung (KAUFFMANN, *Z. El. Ch*. **2**, 366), oder besser in alkoholisch-alkalischer Lösung (KAUFF., *Z. El. Ch*. **4**, 461), ferner auch in verd. alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (LAW, *Soc*. **91**, 755). Isohydrobenzoin entsteht neben Hydrobenzoin bei der Einw. von Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 99; *B*. **34**, 1538). oder Benzylalkohol (CI., SI., *R. A. L.* [5] **12** I, 236; *B*. **36**, 1576) auf Benzaldehyd im Lichte. Benzophenon gibt mit Benzylalkohol beim Belichten ebenfalls Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (CI., SI., *R. A. L.* [5] **12** I, 237; *B*. **36**, 1577). — *Darst*. Man übergießt α-Stilbendibromid mit der dreifachen Menge Eisessig, setzt das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge an geschmolzenem Kaliumacetat hinzu und kocht 10—12 Stunden im Ölbade am Kühler; nach dem Erkalten filtriert man, wäscht den Niederschlag mit Eisessig und destilliert aus den Filtraten den größten Teil der Essigsäure ab; den Rest sättigt man mit Alkali, zieht durch Äther das gebildete Isohydrobenzoindiacetat aus und verseift es durch Kochen mit alkoholischem Kali (BREUER, ZINCKE, *A*. **198**, 154).

Isohydrobenzoin krystallisiert wasserfrei aus Alkohol, Äther, verd. Essigsäure; aus heißem Wasser kann man je nach den Bedingungen wasserfreie und auch wasserhaltige Krystalle erhalten, die an der Luft sehr rasch das Wasser verlieren und dann undurchsichtig werden (FITTIG, AMMANN; FORST, ZINCKE). Monoklin sphenoidisch (BODEWIG, *A*. **182**, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 195). Schmilzt wasserhaltig bei 95—96° (FORST, ZINCKE), wasserfrei bei 119—120° (FORST, ZINCKE), 119,5 (FITTIG, AMMANN), 121° (CI., SI., *R. A. L.* [5] **10** I, 99; *B*. **34**. 1539), 122° (KLING, ROY). 1 Tl. löst sich in 526 Tln. Wasser von 15° und in 80 Tln. siedendem Wasser (FITTIG, AMMANN). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (FORST, ZINCKE); in Alkohol (FITTIG, AMMANN) und in Essigsäure von 30—50% (FORST, ZINCKE) ist Isohydrobenzoin leichter löslich als Hydrobenzoin. Kryoskopisches Verhalten in Dibenzyl: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188. Isohydrobenzoin läßt sich durch Krystallisation aus Äther in zwei enantiomorphe optisch aktive Formen zerlegen (ERLENMEYER jun., *B*. **30**, 1531). — Isohydrobenzoin gibt mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Benzoin oder Benzil (ZINCKE, *A*. **198**, 126; vgl. AUWERS, *B*. **24**, 1777). Eine Mischung gleicher Teile rauchender Salpetersäure und Eisessig führt Isohydrobenzoin sofort in Benzoin über (AU.). Bei der Oxydation von Isohydrobenzoin mit Kaliumchromat und Schwefelsäure entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure und etwas Harz (ZINCKE; AU.). Bei der Oxydation von Isohydrobenzoin mit $KMnO_4$ in schwach saurer Lösung wurde Benzaldehyd erhalten (AU.). Läßt man Brom auf eine auf 100° erhitzte Lösung von Isohydrobenzoin in Eisessig einwirken, so werden Benzil und etwas α-Stilbendibromid gebildet (AU.). Isohydrobenzoin gibt mit PCl_3 oder PCl_5 α-Stilbendichlorid (FITTIG, AMMANN, *A*. **168**, 77; ZINCKE, *B*. **10**, 1000, 1003; *A*. **198**, 129. 137). Mit PBr_5 entsteht α-Stilbendibromid (ZINCKE, *A*. **198**, 127). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure liefert Isohydrobenzoin das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2$ (F: 101—102,5°) (Syst. No. 2684) und Diphenylacetaldehyd (BREUER, ZINCKE). Das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2$ erhält man auch beim Verreiben von Isohydrobenzoin mit P_2O_5 (AU.). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Isohydrobenzoin erhielten FITTIG, AMMANN (*A*. **168**, 77) ein Öl, aus dem sie Isohydrobenzoindiacetat isoliert haben. Zu dieser Reaktion vgl. auch LIMPRICHT, SCHWANERT, *A*. **160**, 182; FORST, ZINCKE, *A*. **182**, 280. Beim Erhitzen von Isohydrobenzoin mit Benzoesäureanhydrid werden Isohydrobenzoin-mono- und -dibenzoat und Hydrobenzoindibenzoat gebildet (FORST, ZINCKE).

Monoacetat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B*. Entsteht bei der Einw. von Kaliumacetat oder Silberacetat auf α-Stilbendibromid (FORST, ZINCKE, *A*. **182**, 262, 282). — Nadeln. F: 87—88°. Löslichkeit ähnlich wie beim Hydrobenzoin-monoacetat.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = [-CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]_2$. *B*. Durch Behandeln von Isohydrobenzoin mit Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN, *A*. **168**, 77). Aus dem Monoacetat mit

Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 282). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 117—118°; löst man die Blättchen in kaltem Alkohol und läßt die Lösung langsam verdunsten, so krystallisieren Prismen, welche das erste Mal bei 117—118°, dann aber bei 105—106° schmelzen (Fo., Z.). Krystallographisches: BODEWIG, *A.* **182**, 284; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 186, 196. Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Fo., Z.).

c) ***Derivate des α.α'-Dioxy-dibenzyls*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, ***deren sterische Konfiguration nicht bekannt ist.***

Dinitrat $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Stilbendibromid und $AgNO_3$ in heißem Eisessig (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 173). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 132°.

3.3'-Dichlor-α.α'-dioxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[3-chlor-phenyl]-äthan $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = [-CH(OH) \cdot C_6H_4Cl]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-benzil bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 37). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroin.

4.4'-Dichlor-α.α'-dioxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[4-chlor-phenyl]-äthan $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = [-CH(OH) \cdot C_6H_4Cl]_2$. *B.* Aus p-Chlor-benzaldehyd durch Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (MONTAGNE, *R.* **21**, 17). — Nadeln (aus Benzol). F: 151° (M., *R.* **21**, 18). — Wird durch verd. Salpetersäure zu 4.4'-Dichlor-benzil oxydiert; die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert p-Chlor-benzaldehyd und p-Chlor-benzoesäure (M., *R.* **21**, 19). Wird durch Erhitzen mit 35%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 150—160° in Bis-[4-chlor-phenyl]-acetaldehyd verwandelt (M., *R.* **21**, 36).

4.4'-Dinitro-α.α'-diacetoxy-dibenzyl, α.β-Diacetoxy-α.β-bis-[4-nitro-phenyl]-äthan $C_{18}H_{16}O_8N_2 = [-CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-stilbendibromid und Kaliumacetat in Alkohol oder Eisessig beim Erhitzen im Druckrohr auf 160° (ELBS, BAUER, *J. pr.* [2] **34**, 345). — Hellgelbe Krystalle. Bräunt sich bei 210° und schmilzt gegen 340°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester.

5. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, 4 Mol.-Gew. Phenol und einigen Tropfen Salzsäure unter Kühlung (LUNJAK, Ж. **36**, 303; *C.* **1904** I, 1650; ZINCKE, *A.* **363**, 255). Beim Einleiten von HCl in ein abgekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phenol in Äther (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3009). Entsteht in geringer Menge bei der Kondensation von Phenol und Paraldehyd mit $SnCl_4$ (FABINYI, *B.* **11**, 283). Neben 4.4'-Dioxy-stilben bei der Reduktion von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Zinkstaub in siedender alkoh. Lösung (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 26, 29). — Blättchen (aus heißem Wasser); Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 122° (FAB.; Z., FR.; Z.), 122.9° (L.). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Prismen [$2\,C_{14}H_{14}O_2 + C_6H_6$(?) (FAB.)], die bei 126° schmelzen (Z., FR.), aus Phenol in phenolhaltigen Prismen ($C_{14}H_{14}O_2 + C_6H_6O$) vom Schmelzpunkt 106° (L.). Verkohlt gänzlich bei 230° (FAB.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin, Wasser (Z., FR.; Z.). 1 Teil löst sich in 100 Teilen siedendem bezw. in 751 Teilen kaltem Wasser (L.). Löst sich in wäßr. Alkalilaugen und wird aus den Lösungen beim Ansäuern ausgeschieden (L.). — Reduziert verdünnte ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung und Entwicklung von Aldehyd (FAB.).

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in methylalkohol. Lösung (LUNJAK, Ж. **36**, 306; *C.* **1904** I, 1650). — Täfelchen (aus Äther). F: 59,4°. Kp_{767}: 352—354°. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung entstehen 4.4'-Dimethoxy-benzophenon, Anissäure und p-Methoxy-acetophenon.

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{16}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Anisol mit Dichloracetal in Eisessig-Schwefelsäure (WIECHELL, *A.* **279**, 337). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht β-Chlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen.

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{20}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Dichloracetal und Eisessig-Schwefelsäure (WIECHELL, *A.* **279**, 341). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 72°. Sehr leicht löslich in Äther.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von Phenol mit Chloral in Eisessig-Schwefelsäure (TER MEER, *B.* **7**, 1201; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 60). — Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 202° (Zers.) (TER MEER;

ELBS). 100 Tle. Alkohol von 90—92% lösen in der Kälte 298,8 Tle.; fast in jedem Verhältnis löslich in siedendem Alkohol (ELBS). Leicht löslich in Äther, Eisessig, heißem Benzol (TER MEER). Löst sich in siedender alkoh. Kalilauge unter Rotfärbung und Abscheidung von KCl (TER MEER). — Liefert beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub 4.4'-Dioxy-stilben (TER MEER; ELBS, HOERMANN, *J. pr.* [2] **39**, 499), neben α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 26).

Dimethyläther $C_{16}H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Chloralhydrat in Eisessig-Schwefelsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 68). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 89° (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 77), 92° (ELBS). Mäßig löslich in Alkohol, leicht in Äther und anderen organischen Mitteln (ELBS). — Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entsteht 4.4'-Dimethoxy-stilben (ELBS).

Diäthyläther $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von Phenetol mit Chloralhydrat in Eisessig-Schwefelsäure unter Kühlung (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 77). — Säulen (aus Chloroform-Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol.

Diacetat $C_{18}H_{15}O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid (TER MEER, *B.* **7**, 1202). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{10}O_2Br_4 = CH_3\cdot CH(C_6H_2Br_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig bei langsamer Zugabe von Brom unter Eiskühlung (ZINCKE, *A.* **363**, 256). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 140—141°. Schwer löslich in Benzin, leichter in Eisessig, Benzol, leicht in Alkohol, Äther. — Wird beim Stehen mit Brom in 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol und 3.5.1[1].1[2]-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol gespalten. Beim Erhitzen mit Brom und CCl_4 auf 100° entsteht α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan. Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) neben öligen Produkten 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol und eine Verbindung $C_8H_5O_6N_2Br$ (s. u.). Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) unter guter Kühlung entstehen 6-Brom-2.4-dinitro-phenol und 2.6-Dibrom-chinon.

Verbindung $C_8H_5O_6N_2Br$. *B.* Aus α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4), neben anderen Produkten (ZINCKE, *A.* **363**, 264). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 102—103°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol; unlöslich in Sodalösung, löslich in Alkali mit gelbroter Farbe.

α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{14}O_4Br_4 = CH_3\cdot CH(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **363**, 256). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130—131°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_8O_2Br_6 = CH_3\cdot CH(C_6HBr_3\cdot OH)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan mit Brom und CCl_4 auf 100° (ZINCKE, *A.* **363**, 257). — Blätter (aus Benzol + Benzin). F: 169—170°. Schwer löslich in Benzin, leichter in Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) neben einer nicht isolierbaren chinonartigen Verbindung kleine Mengen von 2.5- oder 5.6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-äthyl-benzol (F: 160°).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_4Br_6 = CH_3\cdot CH(C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 258). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182—183°.

α.α-Bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_6O_2Br_8 = CH_3\cdot CH(C_6Br_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan und Brom bei 160—180° (ZINCKE, *A.* **363**, 259). — Prismen (aus Benzol-Benzin); Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol und Äther. — Zersetzung durch Salpetersäure: Z.

Diacetat $C_{18}H_{10}O_4Br_8 = CH_3\cdot CH(C_6Br_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 260). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205—206°.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_9O_6N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (ELBS, HOERMANN, *J. pr.* [2] **39**, 500; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 61). — Gelbe Prismen (aus Eisessig); Tafeln (aus Xylol). F: 159° (Zers.) (E., H.; E.). 100 Tle. Alkohol von 90—92% lösen in der Kälte 1,47 Tle. und bei Siedehitze 4,26 Tle. (E.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol, leicht in Aceton und Nitrobenzol (E., H.; E.). — $Na_2C_{14}H_7O_6N_2Cl_3 + 8 H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser (E.). — $K_2C_{14}H_7O_6N_2Cl_3$. Orangegelbe Blätter. Weniger löslich als das Natriumsalz (E.). — $CaC_{14}H_7O_6N_2Cl_3 + 3^1/_2 H_2O$. Ockergelber Niederschlag. Kaum löslich in Wasser (E.).

Diacetat $C_{18}H_{13}O_8N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan mit Acetanhydrid (ELBS, HOERMANN,

J. pr. [2] **39**, 501; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 62). — Blaßgelbe Tafeln. F: 197°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig (E., H.; E.).

α.α-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$ = $CH_3 \cdot CH[C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig mit überschüssigem $NaNO_2$ beim Stehen (ZINCKE, *A.* **363**, 256). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 172°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Eisessig. — Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 174—175°.

α.α-Bis-[2.5- oder 5.6-dibrom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_8O_6N_2Br_4$ = $CH_3 \cdot CH[C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig mit überschüssigem $NaNO_2$ beim Stehen, neben anderen Produkten (ZINCKE, *A.* **363**, 258). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: über 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_8N_2Br_4$ = $CH_3 \cdot CH[C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.5- oder 5.6-dibrom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 259). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 123°.

α.α-Bis-[2.5.6-tribrom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_6O_6N_2Br_6$ = $CH_3 \cdot CH[C_6Br_3(NO_2) \cdot OH]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-äthan in Eisessig beim Erwärmen mit $NaNO_2$ auf dem Wasserbade (ZINCKE, *A.* **363**, 260). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 233° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Eisessig, fast unlöslich in Benzin.

Diacetat $C_{18}H_{10}O_8N_2Br_6$ = $CH_3 \cdot CH[C_6Br_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.5.6-tribrom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 261). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 252—254°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_7O_{10}N_4Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH[C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-äthan mit Salpeterschwefelsäure (ELBS, HOERMANN, *J. pr.* [2] **39**, 501; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 63). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Xylol). F: 252° (E., H.; E.). 100 Tle. Alkohol (von 90—92 %) lösen in der Kälte 0,060 Tle., bei Siedehitze 0,26 Tle.; leicht löslich in Nitrobenzol, weniger in Eisessig, Xylol, schwer in Alkohol (E.). — $Na_2C_{14}H_5O_{10}N_4Cl_3 + 3^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser (E., H.; E.). — $K_2C_{14}H_5O_{10}N_4Cl_3 + H_2O$. Orangegelbe bis rote Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (E., H.; E.). — $CaC_{14}H_5O_{10}N_4Cl_3 + 5 H_2O$. Gelber, sehr wenig löslicher Niederschlag (E., H.; E.). — $BaC_{14}H_5O_{10}N_4Cl_3 + 5 H_2O$. Rotgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (E., H.; E.).

6. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α-Oxy-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{15}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon, o-Jod-anisol und Magnesium in Äther auf dem Wasserbade (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4002). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75,5°. Kp: 285—287°; Kp_{10}: 177°. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv rot. Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder bei der Einw. von Phenylisocyanat α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen. Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° unter Druck in α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen über.

7. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan (?)*** $C_{14}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$(?). *B.* Konnte nur einmal bei der Kondensation von Acetophenon mit Phenol mittels HCl erhalten werden (ZINCKE, *A.* **363**, 277). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-α-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 278). — Nadeln. F: 178°.

α-Oxy-α-[4-brom-phenyl]-α-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan (?) $C_{14}H_{11}O_2Br_3$ = $C_6H_4Br \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ (?). *B.* Aus α-Oxy-α-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan und Brom in Eisessig (ZINCKE, *A.* **363**, 278). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 194°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

8. ***α.β-Dioxy-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylenglykol*** $C_{14}H_{14}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Glykolsäureäthylester in Äther (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2063; TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 344). Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoylcarbinol in Äther (STOERMER, *B.* **39**, 2292, 2294). Neben α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther durch 20-stdg. Erhitzen von α.α-Diphenyl-

äthylenglykol-α'-phenyläther mit KOH und Alkohol im Autoklaven auf 200—220° (St.). — Nadeln (aus heißem Benzol durch Ligroin oder aus siedendem Wasser). F: 121° (P., W.), 122° (T., *A. ch.* [8] **10**, 344; St.). In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (P., W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, mäßig in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (P., W.); unlöslich in Ligroin (St.). — α.α-Diphenyl-äthylenglykol zerfällt beim Erhitzen in Formaldehyd, Diphenylacetaldehyd, Benzophenon und Diphenylmethan (St.). Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure Diphenylacetaldehyd (St.; T.).

α-Oxy-β-äthoxy-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther $C_{16}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-phenyläther mit KOH und Alkohol im Autoklaven auf 200—220° (Stoermer, *B.* **39**, 2292). Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid (Béhal, Sommelet, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 304; So., *A. ch.* [8] **9**, 527). — Öl. Kp_{28}: 205—206° (St.); Kp_{29}: 209—210° (B., So.; So.). D_4^{0}: 1,094 (So.); D^0: 1,1147; n_D^{22}: 1,56218 (B., So., *Bl.* [3] **31**, 304). — Liefert mit entwässerter Oxalsäure bei 110—115° Diphenylacetaldehyd (B., So.; So.).

α-Oxy-β-phenoxy-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-phenyläther $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Phenoxyessigsäureäthylester (Stoermer, *B.* **39**, 2291, 2294). Aus ω-Phenoxy-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid (St.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. — Gibt beim Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 200° α.α-Diphenyl-äthylenglykol und α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther.

α.β-Diacetoxy-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylenglykol-diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Diphenyl-äthylenglykol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Stoermer, *B.* **39**, 2292). — Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 145,5°.

9. ***5.4'-Dioxy-2-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-[5-oxy-2-methyl-phenyl]-methan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 5.4'-Diamino-2-methyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und Zers. der Diazoniumverbindung (Gattermann, *B.* **26**, 1855; G., Koppert, *B.* **26**, 2811). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139° (G.).

10. ***4.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 4.4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und Zers. der Diazoniumverbindung durch überhitzten Wasserdampf (Claus, Dissert. [Marburg 1901], S. 23; Auwers, Rietz, *A.* **356**, 153). — Nadeln. F: 133° (A., R.), 133—134° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (C.). — Zur Bromierung in Eisessig vgl. C.; A., R.

11. ***6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

3'.5'-Dibrom-6.4'-dioxy-3-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{12}O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und p-Kresol, neben 4-Oxy-3.5-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-toluol (Auwers, Rietz, *B.* **38**, 3306). — Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 105—106,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Ligroin.

12. ***4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Verkochen der Tetrazoverbindung des 4.4'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenyls (Schultz, Rhode, *C.* **1902** II, 1447). — Nadeln. F: 114°. — Das Diacetat schmilzt bei 75°.

13. ***4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl (Gerber, *B.* **21**, 749; Hobbs, *B.* **21**, 1067; Winston, *Am.* **31**, 127). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 155° (W.), 157° (H.), 160—161° (G.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und in siedendem Benzol (G.). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen (G.). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub 3.3'-Dimethyl-diphenyl (Stolle, *B.* **21**, 1096).

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_2 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') mit Methylalkohol auf dem Wasserbade (Winston, *Am.* **31**, 120). — Schuppen (aus Alkohol). F: 145 5°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in siedendem Alkohol.

Diäthyläther $C_{18}H_{22}O_2 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl (Syst. No. 1787) mit salpetriger Säure, neben 3.3'-Dimethyl-diphenyl (SCHULTZ, *B.* 17, 468). Entsteht neben 3.3'-Dimethyl-diphenyl bei der Einw. von Alkohol auf 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') (WINSTON, *Am.* 31, 125). — Platten (aus Alkohol). F: 154° (W.), 156° (SCH.; HOBBS, *B.* 21, 1067). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther; schwer löslich in heißem Alkohol (SCH.; W.).

Dipropyläther $C_{20}H_{26}O_2 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Blättchen. F: 115°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (HOBBS, *B.* 21, 1068).

Diisoamyläther $C_{24}H_{34}O_2 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_5H_{11}]_2$. Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 69°; leicht löslich in Alkohol und Äther (HOBBS, *B.* 21, 1068).

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyls beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (HOBBS, *B.* 21, 1067). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

x.x-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Beim Bromieren von 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl in kalter Essigsäure (MOIR, *Soc.* 91, 1310). — Nadeln. F: 185°. — Beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig entsteht eine rote Verbindung $C_{14}H_{10}O_2Br_4$, die bei ca. 96° unter Zers. schmilzt.

x.x.x-Tribrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{11}O_2Br_3$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl in Eisessig und Brom (BECHHOLD, *C.* 1909 II, 1937). — Blumenkohlartige Aggregate. F: 162°. Schwer löslich in kalter Essigsäure, löslich in Alkohol und Toluol. — Besitzt stark desinfizierende Eigenschaften.

6-Nitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 6-Nitro-4.4'-diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl und Verkochen der Diazoverbindung (LÖWENHERZ, *B.* 25, 1034). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in kaltem Wasser.

x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{12}O_6N_2$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') mit Salpetersäure (GERBER, *B.* 21, 750; HOBBS, *B.* 21, 1068). Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl durch Diazotieren mit 6 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in saurer Lösung und Zers. des Reaktionsproduktes durch Hitze (DENINGER, *J. pr.* [2] 40, 299). Beim Erwärmen von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit Salpetersäure (D: 1,3) (D., *B.* 21, 1641). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 270° (D.), 272—273° (G.). Sublimiert bei etwas höherer Temperatur unter Zersetzung (G.; D.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig (G.; D.). Leicht löslich in Phenol und Anilin (G.).

x.x.x.x-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{14}O_{10}N_4$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (WINSTON, *Am.* 31, 127). — Nadeln. F: 130,5°.

x.x.x.x-Tetranitro-4.4'-diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{18}O_{10}N_4$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (WINSTON, *Am.* 31, 127). — Nadeln. F: 142°.

4.4'-Disulfhydryl-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{14}S_2 = HS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SH$. *B.* Man versetzt eine auf 70—75° erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium tropfenweise mit einer Lösung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') und verseift das abgeschiedene Öl mit alkoholischem Kali (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 215). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Kalilauge. — Der Dimethyläther schmilzt bei 118°.

14. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Schmelzen von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') mit Kali (HELLE, *A.* 270, 366). — Nadeln. F: 143°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$.

1. ***α-Oxy-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von [o-Oxy-benzal]-acetophenon (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 379) oder von [o-Oxy-benzyl]-acetophenon (FEUERSTEIN, MUSCULUS, *B.* 34, 411) mit Natriumamalgam. — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 96—97° (H., B.). 1 g löst sich in 2,3 ccm siedendem Benzol (H., B.).

— Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht Flavan $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\O\ --\ CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2370) (H., B.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf (F., M.).

2. ***α.β- oder α.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Dimethyläther $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_2H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Allylchlorid auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Moureu, *Bl.* [3] **19**, 401; *A. ch.* [7] **15**, 131). — Krystalle. F: 68—69°. — Gibt durch Oxydation mit Salpetersäure Anissäure.

3. ***α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-propan, α.β-Diphenyl-propylenglykol*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Methylmagnesiumjodid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Säure (Tiffeneau, Dorlencourt, *C. r.* **143**, 127; *A. ch.* [8] **16**, 253). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 104°. — Läßt man 15 g α.β-Diphenyl-propylenglykol in ein Gemisch von 10 g P_2O_5 und 25 g Benzol eintropfen, so entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$ (Bd. V, S. 754). Liefert bei der Einw. von siedender 20%iger Schwefelsäure unter Umlagerung α.α-Diphenyl-propionaldehyd $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CHO$ (T., D., *C. r.* **143**, 127, 651 Anm., 1243; *A. ch.* [8] **16**, 253). — Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe, die auf Wasserzusatz wieder verschwindet.

Diacetat $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-propylenglykol und Essigsäureanhydrid (T., D., *A. ch.* [8] **16**, 252). — F: 105°.

4. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd und 4 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (Lunjak, Ж. **40**, 466; *C.* **1908** II, 589). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und wäßr. Alkalien. 1 Tl. löst sich in 150 Tln. siedendem und in 1900 Tln. kaltem Wasser.

Dimethyläther $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von KOH und CH_3I in Methylalkohol auf α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan (Lunjak, Ж. **40**, 467; *C.* **1908** II, 589). — Täfelchen. F: 44°. $Kp_{743,6}$: 362,5—364,5° (korr.).

5. ***α.β-Dioxy-α.α-diphenyl-propan, α.α-Diphenyl-propylenglykol*** $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Essigsäure (Tiffeneau, Dorlencourt, *C. r.* **143**, 127; Stoermer, Riebel, *B.* **39**, 2302). — Nadeln (aus Wasser). F: 96° (T., D.), 96,5° (St.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Wasser (St., R.). — Gibt mit verd. Säuren in der Hitze α.α-Diphenyl-aceton (T., D.; St., R.).

α-Oxy-β-äthoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Im Gemisch mit α.α-Diphenyl-propylenoxyd beim Erhitzen des α-Oxy-β-phenoxy-α.α-diphenyl-propan (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 220°; konnte nicht rein erhalten werden (Stoermer, Riebel, *B.* **39**, 2301). — Das obige Gemisch liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure α.α-Diphenyl-aceton.

α-Oxy-β-phenoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenoxy-propionsäureester und Phenylmagnesiumbromid (St., R., *B.* **39**, 2301). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol. — Gibt mit alkoh. Kalilauge bei 220° α.α-Diphenyl-propylenoxyd und α-Oxy-β-äthoxy-α.α-diphenyl-propan (s. o.).

α.β-Diacetoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-propylenglykol und Essigsäureanhydrid bei 6-stdg. Kochen (St., R., *B.* **39**, 2302). — Krystalle (aus Ligroin). F: 153°.

6. ***β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *Darst.* Ein Gemisch von 210 g Phenol, 30 g Aceton und 21 g konz. Salzsäure wird 2—3 Tage auf 40° erwärmt und dann mit 300 ccm 40%iger Essigsäure verrührt (Dianin, Ж. **23**, 492; Zincke, Grueters, *A.* **343**, 85). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 151—152° (D.), 152—153° (Z., G.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther (D.) und Benzol (Z., G.). Löst sich in 2820 Tln. kaltem und in 130 Tln. siedendem Wasser (D.). Der Dimethyläther wird von CrO_3 in Eisessig zu Anissäure oxydiert (D., Ж. **23**, 512). Beim Schmelzen von β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan mit KOH entsteht p-Isopropyl-phenol (D., Ж. **23**, 533). Gibt, in Eisessig gelöst, mit konz. Salpetersäure β.β-Bis-[x-nitro-4-oxy-phenyl]-propan (Széky, *C.* **1904** II, 1737).

Dimethyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan mit KOH und Methyljodid in Methylalkohol (Dianin, Ж. **23**, 496). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (Wulff, Ж. **23**, 498). F: 60,5° (D.). Kp_{774}: 371° (D.). D: 1,1501 (D.). n_D: 1,6494 (W.).

Diacetat $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan, wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SZÉKY, *C.* **1904** II, 1737). — Tafeln (aus Alkohol). F: 78°. — Gibt mit konz. Salpetersäure bei 60—70° β.β-Bis-[x.x-dinitro-4-oxy-phenyl]-propan.

β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{12}O_2Br_4 = (CH_3)_2C(C_6H_2Br_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan in 5 Tln. Eisessig mit 3 Tln. Brom (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 86). — Prismen oder Spieße (aus Eisessig). F: 162—163°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol; auch in Alkali ohne Zers. löslich (Z., G.). — Gibt mit Brom außer 2.4.6-Tribrom-phenol je nach den Bedingungen 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom- oder 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol (S. 506) (Z., G.; Z., *A.* **349**, 72). Bei der Einw. von $NaNO_2$ in Eisessig entsteht β.β-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-propan (Z., G.).

Diacetat $C_{19}H_{16}O_4Br_4 = (CH_3)_2C(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 87). — Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Alkohol.

β.β-Bis-[x-nitro-4-oxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_2C[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan und konz. Salpetersäure in Eisessig (SZÉKY, *C.* **1904** II, 1737). — Goldgelbe Krystalle. F: 133°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser. — Natriumsalz. Dunkelrot.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_8N_2 = (CH_3)_2C[C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[x-nitro-4-oxy-phenyl]-propan, wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen (SZÉKY, *C.* **1904** II, 1737). — Tafeln (aus Eisessig). F: 150°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrötlich gelber Farbe. — Gibt mit Zinn und Salzsäure β.β-Bis-[4-oxy-x-amino-phenyl]-propan.

β.β-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{12}O_6N_2Br_2 = (CH_3)_2C[C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan in Eisessig mit festem $NaNO_2$ in der Kälte (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 87). — Gelbe Nadeln. F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. — Das Ammoniumsalz und die Alkalisalze sind rot und schwer löslich in Wasser.

Diacetat $C_{19}H_{16}O_8N_2Br_2 = (CH_3)_2C[C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-propan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, GRUETERS, *A.* **343**, 88). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 196—197°.

β.β-Bis-[x.x-dinitro-4-oxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{12}O_{10}N_4 = (CH_3)_2C[C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH]_2$. *B.* Aus dem Diacetat des β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propans und konz. Salpetersäure bei 60—70° (SZÉKY, *C.* **1904** II, 1737). — Hellgelbe Krystalle. F: 231—232°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkali, schwer in Alkohol, Benzol und Äther.

7. ***4.4′ oder 6.4′-Dioxy-2.5-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$.

3′.5′-Dibrom-4.4′- oder 6.4′-dioxy-2.5-dimethyl-diphenylmethan $C_{15}H_{14}O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol und p-Xylenol, neben 3-Oxy-1.4-dimethyl-2.6-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-benzol (Syst. No. 588) (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3306). — Nadeln. F: 153—155°. Leicht löslich in kaltem Äther, Eisessig, Alkohol, heißem Benzol, schwer in Ligroin.

8. ***5.5′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[5-oxy-2-methyl-phenyl]-methan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man löst 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-diphenylmethan in verd. Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und gibt unter Durchleiten eines Dampfstromes $NaNO_2$ hinzu (A., R., *A.* **356**, 158). — Weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 159—160°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol. — Gibt in siedendem Eisessig mit Brom 4.6.4′.6′-Tetrabrom-5.5′-dioxy-2.2′-dimethyl-diphenylmethan.

4.6.4′.6′-Tetrabrom-5.5′-dioxy-2.2′-dimethyl-diphenylmethan $C_{15}H_{12}O_2Br_4 = CH_2[C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 5.5′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenylmethan und Brom in Eisessig (A., R., *A.* **356**, 172). — Krystalle (aus Eisessig). F: 227—228°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform.

9. ***4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *Darst.* Aus 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumverbindung (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1814; AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 154). — Nadeln und

Blättchen. F: 126° (E., W.; A., R.). — Gibt mit Brom in siedendem Eisessig das 5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan und 3.5-Dibrom-2-oxy-toluol (A., R.).

5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{15}H_{14}O_2Br_2 = CH_2[C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan und Brom in Eisessig, neben 3.5-Dibrom-2-oxy-toluol (A., R., *A.* **356**, 168). — Nadeln (aus Eisessig). F: 173°.

10. ***3.3'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[3-oxy-4-methyl-phenyl]-methan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

2.5.6.2'.5'.6'-Hexabrom-3.3'-dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan $C_{15}H_{10}O_2Br_6 = CH_2[C_6Br_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus N-[2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-piperidin oder Methyl-bis-[2.5.6-tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-amin oder Diisoamyl-[2.5.6-tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-amin beim Erhitzen für sich oder mit verd. Alkali (Auwers, *A.* **344**, 185). — Weiße Schuppen (aus Benzol + Toluol). F: 251°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$.

1. ***a.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a.β.γ.δ-Tetrabrom-a.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{18}H_{18}O_2Br_4 = [-CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus a.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-a.γ-butadien (S. 1038) und Brom in CS_2 (Fittig, Politis, *A.* **255**, 309). — Krystallpulver. Sehr schwer löslich in CS_2, etwas leichter in $CHCl_3$. — Zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von HBr.

2. ***a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-butan, a.a'-Diphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt während 1½ Stunde unter Umschütteln 100 g 2½%iges Natriumamalgam in die Lösung von 2 g „β-Bromdiphenacyl" (Syst. No. 2677) in 50 g 70%igen Alkohol ein (Fritz, *B.* **28**, 3034). Aus dem HCl-Additionsprodukt von „β-Bromdiphenacyl (Syst. No. 2677) beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol (Widman, *B.* **42**, 3268). Bei der Reduktion von Diphenacyl (Syst. No. 677a) mit Natriumamalgam + Alkohol (F.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 93—94° (F.; W.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther (F.).

3. ***β.γ-Dioxy-a.δ-diphenyl-butan, a.a'-Dibenzyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 g a.δ-Diphenyl-β-butylen in 125 ccm Alkohol bei Zusatz von 60 ccm einer 5%igen mit Magnesiumsulfat versetzten Permanganatlösung bei 0° (Straus, *A.* **342**, 255). — Nadeln (aus Benzol). F: 125°.

4. ***a.γ-Dioxy-β-methyl-a.γ-diphenyl-propan, β-Methyl-a.a'-diphenyl-trimethylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylphenylketon und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriummethylat oder -äthylat (Abell, *Soc.* **79**, 930). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, sehr wenig in Petroläther. — Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert a.a-Dibenzoyl-äthan.

Diacetat $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CH[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus β-Methyl-a.a'-diphenyl-trimethylenglykol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Abell, *Soc.* **79**, 930). — Prismen. F: 123—124°.

5. ***a.β-Dioxy-a.β-diphenyl-butan, a-Äthyl-a.a'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Äthylmagnesiumjodid (Acree, *Am.* **33**, 193) oder Äthylmagnesiumbromid (Tiffeneau, Dorlencourt, *C. r.* **143**, 127, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 256); man zersetzt mit verd. Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff). F: 115—116° (A.), 117° (T., D.). — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure unter Umlagerung a.a-Diphenyl-butyraldehyd (T., D.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (T., D.).

Diacetat $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus a.β-Dioxy-a.β-diphenyl-butan und Essigsäureanhydrid (T., D. *A. ch.* [8] **16**, 256). — F: 128°.

6. ***β.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-butan, β.β'-Diphenyl-pseudobutylenglykol*** („Acetophenonpinakon") $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (Emmerling, Engler, *B.* **4**, 147; **6**, 1005; Buchka, *B.* **10**, 1714) oder durch elektrolytische Reduktion (Elbs, Brand, *Z. El. Ch.* **8**, 784, 786) oder durch Einw. des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Lösung, neben Acetaldehyd (Ciamician, Silber, *B.* **33**, 2912). — Lange Spieße oder kurze Prismen.

F: 120° (E., E.; B.), 122° (C., S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (E., E.). — Zerfällt bei längerem Kochen, vollständig beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280—300°, in Acetophenon und Methylphenylcarbinol (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 644). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit verd. Schwefelsäure auf 140—150° in Wasser und das Pinakolin $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ zerlegt (TH., Z.). Mit Acetylchlorid entsteht ein chlorhaltiges Öl (TH., Z.).

7. ***α.β-Dioxy-α.β-di-p-tolyl-äthan, α.α'-Di-p-tolyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form, Hydrotoluoin. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von p-Toluylaldehyd in alkalischer, sowie in saurer Lösung, neben Isohydrotoluoin (LAW, *Soc.* 91, 750, 756). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°.

b) Niedrigschmelzende Form, Isohydrotoluoin. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von p-Toluylaldehyd in alkalischer, sowie in saurer Lösung, neben Hydrotoluoin (LAW. *Soc.* 91, 750, 756). — Krystalle (aus Benzol). F: 126—127°.

8. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Butyraldehyd und Phenol in Gegenwart konzentrierter Salzsäure (LUNJAK, Ж. 40, 468; *C.* 1908 II, 589). — Nädelchen. F: 136°. 1 Teil löst sich in 430 Tln. heißen und 3000 Tln. kalten Wassers.

Dimethyläther $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von KOH und Methyljodid auf α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan (LUNJAK, Ж. 40, 468; *C.* 1908 II, 589). — Kp: 228,8—229,3° (korr.). D_0^{20}: 1,0572; D_0^0: 1,0690.

9. ***β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1 Tl. Methyläthylketon und 3 Tln. Phenol durch Sättigen mit HCl (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* 362, 205). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Benzin oder aus verd. Eisessig). F: 124—125°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan $C_{16}H_{14}O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Tl. β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan in 4—5 Tln. Eisessig mit 3 Tln. Brom unter Kühlung (Z., G. *A.* 362, 207). — Nadeln (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert mit HNO_3 in Eisessig 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol und 6-Brom-2.4-dinitro-phenol. Beim Kochen mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure. Brom liefert Bromderivate des p-sek.-Butyl-phenols.

Diacetat $C_{20}H_{18}O_4Br_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., G., *A.* 362, 208). — Nadeln. F: 174°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

β.β-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-butan $C_{16}H_{14}O_6N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 2 Tln. β.β-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan in Eisessig mit 1 Tl. Natriumnitrit in der Kälte (Z., G., *A.* 362, 209). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. — Ammoniumsalz und Alkalisalze sind gelbrot, löslich in Wasser, Calciumsalz und Bariumsalz sind intensiv rot, unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{20}H_{18}O_8N_2Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-butan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., G., *A.* 362, 209). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 144° bis 145°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

10. ***α.β-Dioxy-α.α-di-o-tolyl-äthan, α.α-Di-o-tolyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

α-Oxy-β-phenoxy-α.α-di-o-tolyl-äthan $C_{22}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Phenoxyessigester (STOERMER, *B.* 39, 2296). — Nadeln. F: 130°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin, Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

11. ***6.4'-Dioxy-2.3.5-trimethyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-[6-oxy-2.3.5-trimethyl-phenyl]-methan*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot OH$.

3'.5'-Dibrom-6.4'-dioxy-2.3.5-trimethyl-diphenylmethan $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-4-oxy-1-methyl-benzol und Pseudocumenol (AUWERS, RIETZ, *B.* 38, 3307). — Blättchen. F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Methylalkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Ligroin.

12. ***4.4'-Dioxy-3.3'-diäthyl-diphenyl*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot OH$.

Diäthyläther $C_{20}H_{26}O_2 = [-C_6H_3(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4.4'-Diamino-3.3'-diäthyl-diphenyl mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 475). — Blättchen. F: 120° (korr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

13. ***2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol mit Alkohol und rauchender Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* **40**, 1926). Neben anderen Produkten aus dem Xylochinol $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH=C(CH_3)}{CH=\!=\!=CH}>CO$ (Syst. No. 741) mit alkoh. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 auf 2 Vol. abs. Alkohol) unter Kühlung (BA., BRUN, *B.* **40**, 1952). — Nadeln oder Platten (aus Äther oder Ligroin). F: 137,5—138° (BA.; BA., BR.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, schwer in warmem, sehr wenig in kaltem Petroläther; leicht in Alkalien (BA., BR.). — Gibt beim Erhitzen Tetramethyldibenzofuran (s. nebenstehende Formel) (BA., BR.) — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung olivgrün (BA., BR.).

$H_3C\cdot$ O $\cdot CH_3$ / CH_3 CH_3

14. ***4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') $OC<\frac{C(CH_3):CH}{C(CH_3):CH}>C:C<\frac{CH:C(CH_3)}{CH:C(CH_3)}>CO$, am besten mit Zinkstaub und Eisessig (AUWERS, v. MARKOVITS, *B.* **38**, 234). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 220—221°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in Ligroin. — Geht bei Oxydation erst in das Chinhydron $C_{32}H_{34}O_4$ (Syst. No. 675) und weiter in 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') über.

Diacetat $C_{20}H_{22}O_4 = [-C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., v. M., *B.* **38**, 235). — Nadeln (aus Eisessig). F: 174—175°. Leicht löslich in Chloroform.

2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl $C_{16}H_{17}O_2Cl = HO\cdot C_6HCl(CH_3)_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') in Eisessig durch konz. Salzsäure (A., v. M., *B.* **38**, 236). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, mäßig in Toluol, Chloroform, schwer in Petroläther, Benzol.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$.

1. ***a.ε-Dioxy-a.ε-diphenyl-pentan, a.a'-Diphenyl-pentamethylenglykol*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von a.γ-Dibenzoyl-propan mit Natrium in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1019). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 84—88° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 92° klar wird. Gibt mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung.

2. ***γ.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 63 g Diäthylketon mit 374 g Phenol und 70 g Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 80—90° (DIANIN, Ж. **23**, 499; *B.* **25** Ref., 335). — Prismen (aus Alkohol). F: 198—200°. Unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° γ-[4-Oxy-phenyl]-pentan. γ.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan geht beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd auf 100° in den Dimethyläther über, der bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Anissäure liefert.

3. ***a.β-Dioxy-a.a-di-p-tolyl-propan, a.a-Di-p-tolyl-propylenglykol*** $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und p-Tolylmagnesiumbromid; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Essigsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2304). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 67°. Kp_5: 210°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation im Vakuum (30 mm) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid a.a-Di-p-tolyl-aceton.

4. ***4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan*** $C_{17}H_{20}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Diazotierung von 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan in salzsaurer Lösung und Zers. der Diazoniumverbindung (AUWERS, *B.* **37**, 1472; *A.* **356**, 132). Aus 3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan mit 2%igem Natriumamalgam in alkal.

Lösung (A., *B.* **36**, 1891). Beim Eintragen von Natriumamalgam in die alkal. Lösung von 3.6-Dibrom-5.2[1]-dioxy-1.2.4-trimethylbenzol (A., BAUM, *B.* **29**, 2342). — Prismen (aus Benzol oder verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 182—183° (A., *B.* **36**, 1891), 183—184° (A., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin (A., *B.* **36**, 1891), leicht in Alkalien (A., B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (A., *B.* **36**, 1891). — Gibt beim Bromieren in kalter, verd. essigsaurer Lösung 3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (A., *A.* **356**, 133). Bei der Bromierung in siedendem Eisessig entsteht außerdem 3.5-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol; überschüssiges Natriumacetat verhindert dessen Bildung (A., RIETZ, *A.* **356**, 169).

Diacetat $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **36**, 1891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, mäßig in kaltem Benzol und heißem Ligroin.

3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{18}O_2Br_2 = CH_2[C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH]_2$. *B.* Durch Bromieren des 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethans in kalter, verd. essigsaurer Lösung (AUWERS, *A.* **356**, 133). Aus 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan und Brom in sied. Eisessig, neben 3.5-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (A., RIETZ, *A.* **656**, 169). Aus Methyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin oder Diisoamyl-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin oder Benzyl-bis-[3-brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin oder N-[3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin beim Kochen mit verd. Natronlauge (A., KIPKE, *A.* **344**, 200). Man leitet in eine Lösung von N-[3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid in verd. Natronlauge Wasserdampf ein (A., *B.* **36**, 1890). — Prismen (aus Eisessig). F: 152—153°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, weniger in Methylalkohol und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (A., *B.* **36**, 1890). — Liefert bei der Reduktion mit $2^0/_0$igem Natriumamalgam in alkal. Lösung 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (A., *B.* **36**, 1891).

Diacetat $C_{21}H_{22}O_4Br_2 = CH_2[C_6HBr(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (A., *B.* **36**, 1891). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 178—179°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, Äther, Ligroin.

6.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{16}O_2Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH]_2$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **36**, 1881; **37**, 1470; *A.* **344**, 101; **356**, 133. — *B.* Beim Stehen von 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenol (S. 514) mit verd. wäßr. Alkalien (AUWERS, *B.* **34**, 4258). Aus den beiden Formen des 3.6-Dibrom-4[1]-nitro-pseudocumenols (S. 517) und verd. wäßr. Alkalien (AU., *B.* **29**, 1108; *B.* **34**, 4259; AU., SCHUMANN, *B.* **34**, 4270). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 935) und kalter verd. Natronlauge (AU., AVERY, *B.* **26**, 2921). Aus 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 937) und Natriumäthylat in heißer alkoh. Lösung (AU., SHELDON, *A.* **301**, 275). Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-rhodan-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 938) und Natronlauge (AU., *B.* **34**, 4260; AU., SCH.). Beim Erwärmen von [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-cyanmethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther (Syst. No. 1074) mit konz. alkoh. Alkali (AU., SCH.). Bei wiederholtem Umkrystallisieren des 3.6-Dibrom-4[1]-amino-pseudocumenols (Syst. No. 1855) aus Eisessig (AU., HOF, *B.* **29**, 1112). Beim Kochen von Methyl-bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Syst. No. 1855) mit Natronlauge (AU., KIPKE, *A.* **344**, 207). Aus Diäthyl-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Syst. No. 1855) mit siedender Natronlauge (AU., K.). Aus Tris-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-amin (Syst. No. 1855) beim Kochen mit Natronlauge oder besser beim Lösen in heißem Eisessig (AU., K.). Aus N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3038) beim Erhitzen auf dem Wasserbade (AU., M., *B.* **28**, 2908) oder beim Kochen mit Natronlauge, Alkohol oder Toluol (AU., K.). Beim Kochen von N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumbromid (Syst. No. 3051) mit Natronlauge (AU., AVERY, *B.* **26**, 2914). — Prismen und Nadeln (aus Benzol). F: 234° (AU., SH.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten in siedendem Benzol oder Chloroform; leicht löslich in Alkalien (AU., M.). — Gibt mit Brom 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (AU., HOF, *B.* **29**, 1117; AU., *A.* **656**, 134).

Diäthyläther $C_{21}H_{24}O_2Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *A.* **356**, 134. — *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan mit 2 Mol.-Gew. NaOH, 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und absolutem Alkohol (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **26**, 2909). — Diamantglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 171—172,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

Diacetat $C_{21}H_{20}O_4Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 224—225°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol (AUWERS, *A.* **356**, 134).

5. ***4.4'-Dioxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-2.6-dimethyl-phenyl]-methan*** $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{16}O_2Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. B. Aus Diisoamyl-[3.5-dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-amin (Syst. No. 1855) oder aus N-[3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3038) beim Kochen mit verd. Alkali (AUWERS, *A.* **344**, 193). — Nadeln (aus Eisessig). F: 246°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol.

6. ***2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan*** $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.1¹-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol beim Kochen mit 3%iger Natronlauge (FRIES, KANN, *A.* **353**, 352). Aus 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol in Alkohol mit 35%iger Formaldehydlösung in Gegenwart von Salzsäure (F., K., *A.* **353**, 352). Aus 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, Formaldehyd und Natronlauge (AUWERS, *B.* **40**, 2526). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzin). F: 145—146° (A.), 146° (F., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin und Benzin (F., K.; A.). — Einw. von Brom in Chloroformlösung (F., K.).

Diacetat $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Kochen des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethans mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, B. **40**, 2527). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86° (A.), 86—87° (FRIES, KANN, *A.* **353**, 352).

7. ***4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan*** $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. B. Durch Erhitzen von 2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol mit 10%iger Natronlauge und Formaldehyd im geschlossenen Rohr bei 100° (AUWERS, *B.* **40**, 2528). Durch Kochen von N-[4-Oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin mit verd. Natronlauge (A.). — Nadeln (aus Methylalkohol + Wasser). F: 175°. Leicht löslich in warmem Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (A.). Liefert bei der Bromierung in Eisessig 4.5-Dibrom-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A., RIETZ, *A.* **356**, 170).

Diacetat $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142°; schwer löslich in Ligroin und kaltem Methylalkohol, leichter in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol, Chloroform (AUWERS, *B.* **40**, 2528).

2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{16}O_2Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *A.* **356**, 134; vgl. auch AU., *B.* **36**, 1881; **37**, 1470; *A.* **344**, 101. — *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-oxy-5¹-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol und Natronlauge bei Zimmertemperatur (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 85). Aus Verbindungen, die man bei der Einw. von NH_3 oder von organischen Basen auf 4.6.5¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol erhält, z. B. $[HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2]_2N \cdot CH_3$, beim Erhitzen auf 100°, bei der Einw. von verd. Natronlauge oder Eisessig, ähnlich wie bei 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 229). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 232°; beginnt bei langsamem Erhitzen bei ca. 220° zu erweichen und schmilzt dann langsam zusammen; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Benzol, Eisessig und heißem Ligroin (AU., AL.).

Diacetat $C_{21}H_{20}O_4Br_4 = CH_2[C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3',5'-tetramethyl-diphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 85). Aus Diisoamyl-[2.6-dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-amin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 239). — Nadeln (aus Eisessig). F: 244° (AU., AL.). Mäßig löslich in kaltem Chloroform, schwer in Benzol, Ligroin, Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (AU., AL.).

7. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$.

1. ***γ.δ-Dioxy-γ.δ-diphenyl-hexan, α.α'-Diäthyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. B. Aus Äthyl-phenyl-keton durch Reduktion mit Natrium in Gegenwart von K_2CO_3-Lösung (STERN, *M.* **26**, 1559). — Tafeln. F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Toluol, CS_2, unlöslich in Wasser. — Gibt mit CrO_3 in Eisessig Äthyl-phenyl-keton. Mit Acetylchlorid entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ (?) (Bd. V, S. 684).

2. ***β.γ-Dioxy-β.γ-di-p-tolyl-butan, β.γ-Di-p-tolyl-pseudobutylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-p-tolyl keton in 70%igem Alkohol mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 403). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90°. Nicht unzersetzt sublimierbar. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3. *α.α'-Dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylenglykol* $C_{18}H_{22}O_2$ = $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

a) Hochschmelzende Form, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-hydrobenzoin. *B.* Bei der Elektroreduktion von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung, neben wenig 2.4.2'.4'-Tetramethyl-isohydrobenzoin (LAW, *Soc.* **91**, 752). — F: 153—154°.

b) Niedrigschmelzende Form, 2.4.2'.4'.Tetramethyl-isohydrobenzoin. *B.* Bei der Elektroreduktion von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung, neben viel 2.4.2'.4'-Tetramethyl-hydrobenzoin (L., *Soc.* **91**, 752). — F: 129—130°.

4. *2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl, α.β-Bis-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan* $C_{18}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$.

4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl, α.β-Bis-[4.6-dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{18}O_2Br_4 = [-CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Äther durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, neben 4.6-Dibrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol (FRIES, KANN, *A.* **353**, 346, 347, 349). Entsteht fast quantitativ beim Kochen des 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzols in Benzol mit Zinkstaub (F., K.). Aus 2.4-Dibrom-1.3-dimethyl-5-methylen-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) in Äther bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (F., K.). — Kryställchen (aus Eisessig). F: 261—262°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, weniger in Eisessig, schwer in Benzin.

Diacetat $C_{22}H_{22}O_4Br_4 = [-CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.β-Bis-[4.6-dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (F., K., *A.* **353**, 347). — Krystalle (aus Benzol). F: 245°.

5. *α.α'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-äthylenglykol* $C_{18}H_{22}O_2$ = $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

a) Hochschmelzende Form, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-hydrobenzoin. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3.5-Dimethyl-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer sowie in saurer Lösung, im ersten Fall neben 3.5.3'.5'-Tetramethyl-isohydrobenzoin (LAW, *Soc.* **91**, 751, 758). — F: 147—148°.

b) Niedrigschmelzende Form, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-isohydrobenzoin. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3.5-Dimethyl-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung, neben 3.5.3'.5'-Tetramethyl-hydrobenzoin (L., *Soc.* **91**, 751). — F: 126—128°.

6. *α.α-Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthan* $C_{18}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Aus 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol und Chloralhydrat in Eisessiglösung durch konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (AUWERS, *B.* **36**, 1892). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoh. Lösung 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-stilben.

7. *Dipseudocumenol* $C_{18}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen einer Eisessiglösung von 1 Tl. $K_2Cr_2O_7$ in eine Eisessiglösung von 2 Tln. Pseudocumenol (AUWERS, *B.* **17**, 2982; **19**. 2659). Beim Erwärmen von Pseudocumenol mit Eisenchlorid (A., *B.* **19**, 2660). Beim Schütteln oder Erwärmen von Pseudocumenol mit Salpetersäure (1 Tl. rote rauchende Säure und 4—5 Tle. Wasser) (A., *B.* **19**, 2660). Durch Oxydation von Pseudocumenol mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* **36**, 2038). Entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darst. von Pseudocumenol durch Diazotieren von schwefelsaurem Pseudocumidin (A., *B.* **17**. 2982). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170 (A., *B.* **29**, 1105), 172,5—173,5° (B.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (A., *B.* **17**, 2982). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, leicht in Chloroform und Äther (A.), in heißem Eisessig und Ligroin (B.).

Dimethyläther $C_{20}H_{26}O_2 = [-C_6H(CH_3)_3 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dipseudocumenol mit Methyljodid und Methylalkohol in Gegenwart von Ätzkali im geschlossenen Rohr auf 100° (AUWERS, *B.* **17**, 2983; **19**, 2659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Dibromdipseudocumenol $C_{18}H_{20}O_2Br_2$. *B.* Durch Bromieren von Dipseudocumenol in Eisessig (AUWERS, *B.* **19**, 2660). — Krystalle. F: 186—187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform. Schwer löslich in wäßr. Alkalien.

8. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_2$.

1. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-heptan*** $C_{19}H_{24}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Önanthol und Phenol mittels Salzsäure (LUNJAK, Ж. **36**, 309; *C.* **1904** I, 1650). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 103°. Leicht löslich in wäßr. Alkalien, Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in Wasser.

Dimethyläther $C_{21}H_{28}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-heptan mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol unter Rückfluß (L., Ж. **36**, 310; *C.* **1904** I, 1650). — Flüssig. D_4^{15}: 1,0249. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entstehen 4.4'-Dimethoxy-benzophenon und Anissäure.

2. ***δ.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-heptan*** $C_{19}H_{24}O_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. Dipropylketon, 4 Tln. Phenol und 1 Tl. Salzsäure (D: 1,19) bei 60° im geschlossenen Rohr (DIANIN, Ж. **23**. 502; *B.* **25** Ref., 337). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 155°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht δ-[4-Oxy-phenyl]-heptan.

3. ***6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-hexamethyl-diphenylmethan, Bis-[6-oxy-2.3.5-trimethyl-phenyl]-methan*** $C_{19}H_{24}O_2 = HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus 4.3¹-Dioxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol beim Kochen mit 5%iger Natronlauge (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 363) oder mit Wasser und einigen Tropfen Essigsäure (AUWERS, *A.* **356**, 141). Aus Pseudocumenol und 35%iger Formaldehydlösung in salzsäurehaltigem Alkohol (Z., v. H.). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 170° (A.), 171—172° (Z., v. H.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol, Eisessig, Ligroin, schwer in Benzin (Z., v. H.; A.). — Liefert mit Brom ein tiefrotes Perbromid (Z., v. H.).

Diacetat $C_{23}H_{28}O_4 = CH_2[C_6H(CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-hexamethyl-diphenylmethan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 364). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in Äther und Aceton, weniger in Alkohol und Benzin.

4. ***4.4'-Dioxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-2.3.6-trimethyl-phenyl]-methan*** $C_{19}H_{24}O_2 = HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot OH$.

5.5'.3¹.3'¹-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{20}O_2Br_4 = CH_2[C_6Br(CH_3)_2(CH_2Br)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'.3¹.3'¹-Tetraoxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan und Brom in Chloroform (AUWERS, *B.* **40**, 2537). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 232—234°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Ligroin, schwer in Eisessig.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_2$.

1. ***δ.ε-Dioxy-δ.ε-diphenyl-octan*** $C_{20}H_{26}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Propyl-phenyl-keton mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* **6**, 499). — Nadeln (aus Aceton). F: 64°.

2. ***γ.δ-Dioxy-β.ε-dimethyl-γ.δ-diphenyl-hexan*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Isopropyl-phenyl-keton mit Zinkstaub und alkoh. Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 481 Anm.). — Prismen. F: 96°.

3. ***α.α'-Dioxy-4.4'-diisopropyl-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[4-isopropyl-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Hochschmelzende Form, Hydrocuminoin*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminol in äther. Lösung mit Natriumamalgam (CLAUS, *A.* **137**, 104). Bei der Reduktion von Cuminol mit Zink und alkoh. Salzsäure (RAAB, *B.* **10**, 54). Durch elektrolytische Reduktion von Cuminol in alkal. oder saurer Lösung, neben Isohydrocuminoin (LAW, *Soc.* **69**, 1514; **91**, 760). Beim Erhitzen von Cuminol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150—160° entstehen Hydrocuminoin-diacetat und p-Isopropyl-zimtsäure (Syst. No. 949) (WIDMAN, *B.* **19**, 256). Aus Cuminoin (Syst. No. 752) in Alkohol mit Natriumamalgam (BÖSLER, *B.* **14**, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135° (R.), 137° (LAW). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (R.). — Gibt mit PCl_5 α.β-Dichlor-α.β-bis-[4-isopropyl-phenyl]-äthan (R.).

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = [-CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocuminoin mit Acetylchlorid (RAAB, *B.* **10**, 54). Entsteht neben p-Isopropyl-zimtsäure beim Erhitzen von Cuminol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (WIDMAN, *B.* **19**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (R.), 145—146° (W.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (W.).

b) ***Niedrigschmelzende Form, Isohydrocuminoin*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Cuminol in alkal. oder saurer Lösung, neben Hydrocuminoin (LAW, *Soc.* **88**, 1514; **81**, 760). — Ein noch etwas Hydrocuminoin lieferndes Präparat schmolz bei 90—92°.

4. ***β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-octan*** $C_{20}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 20 g Methyl-hexyl-keton mit 80 g Phenol und 20 g Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 80—90° (DIANIN, Ж. **23**, 503; *B.* **25** Ref., 335). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in siedendem Benzin. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht *β*-[4-Oxy-phenyl]-octan.

5. ***2¹.2'¹-Dioxy-2.2'-di-sek.-butyl-diphenyl*** $C_{20}H_{26}O_2 = C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.2'-Diacetyl-diphenyl und Äthylmagnesiumbromid in äther. Lösung (ZINCKE, TROPP, *A.* **383**, 306). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6. ***Dicarvacrol mit unbekannter Verknüpfungsstelle der beiden Kerne*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Carvacrol durch Eisenalaun (DIANIN, Ж. **14**, 141; *B.* **15**, 1196; *J.* **1882**, 723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

7. ***Dithymol mit unbekannter Verknüpfungsstelle der beiden Kerne*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thymol durch Ferrisalze in neutraler Lösung (DIANIN, Ж. **14**, 136; *B.* **15**, 1195; *J.* **1882**, 722). Durch Einw. eines Luftstromes in Gegenwart des Glycerinauszugs von Russula delica auf die wäßr. Lösung von Thymol, neben anderen Produkten (COUSIN, HÉRISSEY, *C.* **1908** I, 352; *Ar.* **246**, 326). Entsteht auch, wenn man das aus Thymol und Jod-Jodkalium in alkalischer Lösung entstehende rote jodhaltige Prod. („Aristol") (vgl. S. 534) oder die aus diesem beim Kochen mit Wasser entstehende gelbe amorphe Verbindung $C_{20}H_{24}O_2I_2$ (S. 536) mit Zinkstaub in Gegenwart von alkoh. Kalilauge reduziert (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* **23**, 2761). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Thymol in 50 ccm Alkohol und 10 Liter Wasser mit 60 ccm $FeCl_3$-Lösung (D: 1,26) und läßt 3—4 Tage bei 15° stehen; man wäscht den Niederschlag, behandelt ihn mit verd. Natronlauge, filtriert und fällt das Filtrat mit Essigsäure. Das rohe Dithymol löst man in Alkohol, maceriert die Lösung 10—12 Stunden in der Kälte mit Tierkohle, filtriert, versetzt das Filtrat in der Siedehitze mit dem gleichen Volum Wasser, läßt erkalten und krystallisiert das abgeschiedene Dithymol aus 60%igem Alkohol um (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **146**, 293; *C.* **1908** I, 1388; *Ar.* **246**, 327; *Bl.* [4] **3**, 588). — Prismen oder Tafeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 100—101° (wasserhaltig; MAQUENNEscher Block) (C., H.), 164,5° (korr.) (wasserfrei; Kapillare) (C., H.), 165,5° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (D.; C., H.). — Dithymol wird durch Chlor in Chloroform zuerst in Dichlordithymol, sodann in Dichlordithymochinon (Syst. No. 675) und schließlich in Dichlordithymochinondichlorid (Syst. No. 675) verwandelt (COUSIN, *C. r.* **146**, 636; *C.* **1908** II, 51; *Bl.* [4] **3**, 582). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Dibromdithymol, mit 3 Mol.-Gew. und mehr Brom Dibromdithymochinon (C., H.).

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = [C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Dithymol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* **23**, 2763). — Platte Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

Dichlordithymol $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$. *B.* Man behandelt Dithymol in Chloroform mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Chlor (COUSIN, *C. r.* **146**, 636; *C.* **1908** II, 51; *Bl.* [4] **3**, 582; vgl. auch C., *C.* **1902** II, 1504). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152—153° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in Alkalien. — Geht bei weiterer Einw. von Chlor in ein Gemisch von Dichlordithymochinon und dessen Dichlorid über. Wird durch 1 Mol.-Gew. Brom zu Dichlordithymochinon oxydiert.

Dibromdithymol $C_{20}H_{24}O_2Br_2$. *B.* Aus 3,16 g krystallwasserhaltigem Dithymol und 3,50 g Brom in 30 ccm Chloroform (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **146**, 294; *C.* **1908** I, 1388; *Ar.* **246**, 327; *Bl.* [4] **3**, 589; vgl. auch C., *C.* **1902** II, 1504). — Gelbliche Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 156—157° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkalien. — Geht bei der Einw. von Brom in Chloroformlösung in Dibromdithymochinon über.

Bromjoddithymol $C_{20}H_{24}O_2BrI$. Über eine aus 4-Brom-thymol erhaltene Verbindung $C_{20}H_{24}O_2BrI$ vgl. S. 540.

Dijoddithymol $C_{20}H_{24}O_2I_2$. Über eine aus Thymol dargestellte Verbindung $C_{20}H_{24}O_2I_2$ vgl. S. 536.

10. αα-Bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, αα-Di-thymolyl-äthan $C_{22}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH)\}_2$. *B.* Bei der Reduktion von β.β.β-Trichlor-α.α-di-thymolyl-äthan mit Zinkstaub und Alkohol (JÄGER, *B.* 7, 1197; *Soc.* 31. 262). Man versetzt die Lösung von 50 Tln. Thymol in 10 Tln. Paraldehyd allmählich mit einem Gemisch gleicher Volume Chloroform und $SnCl_4$ (STEINER, *B.* 11, 287). — Nadeln (aus Benzol); Platten (aus Alkohol). F: 180° (J.), 185° (S.). Destilliert unzersetzt (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in kochendem Petroläther (S.). Sehr leicht löslich in warmer Kalilauge (S.). — Gibt bei der Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Thymochinon (Syst. No. 671a) (S.).

Diäthyläther $C_{26}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](O \cdot C_2H_5)\}_2$. *B.* Aus α.α-Dithymolyl-äthan, Äthyljodid und Ätzkali in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (STEINER, *B.* 11, 288). — Krystallisiert aus Alkohol in kleinen alkoholhaltigen Nadeln, die bei 72° schmelzen und bei 100° den Alkohol verlieren; es bleibt dann eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit porzellanartig wird. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{26}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](O \cdot CO \cdot CH_3)\}_2$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Di-thymolyl-äthan mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° (ST., *B.* 11, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Petroläther, unlöslich in Wasser.

β.β.β-Trichlor-α.α-di-thymolyl-äthan $C_{22}H_{27}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH)\}_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Thymol in 1 Mol.-Gew. Chloral nach und nach unter guter Kühlung mit der 4—5fachen Menge konz. Schwefelsäure die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt ist (JÄGER, *B.* 7, 1197; *Soc.* 31, 262). — Spieße mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). F: 194°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton (J.). — Wird beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in α.α-Dithymolyl-äthan und 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilben (vgl. ELBS, *J. pr.* [2] 47, 44) übergeführt (J.).

11. Bufonin $C_{34}H_{54}O_2 = C_{34}H_{52}(OH)_2$ s. Syst. No. 4866.

12. Desoxyphoronpinakon $C_{36}H_{58}O_2 =$

$$\left\{\begin{array}{l} H_2C\text{———}C{-}CH:C(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C-C(CH_3)_2{>}C \cdot C(OH)[CH:C(CH_3)_2]- \end{array}\right\}_2$$

B. Aus Desoxyphoron durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoh. Lösung, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 22—23° und $Kp_{9,10}$: 121—122° (HARRIES, HÜBNER, *A.* 296, 323). — Nadeln (aus Benzol). F: 194—195°. Leicht löslich in heißem Benzol, mäßig in Petroläther, Ligroin, Aceton, sehr wenig in Alkohol.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

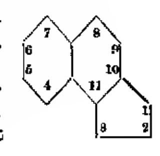
1. ***1.9-Dioxy-fluoren*** $C_{13}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Oxy-1-amino-fluoren durch Diazotieren und Verkochen (SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* 370, 35). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 218—220°.

·OH

CH·OH.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_4 = C_{13}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.9-Dioxy-fluoren mit Essigsäureanhydrid (SCH., ST., *A.* 370, 36). — Rötlichbraune Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°.

2. ***2.8-Dioxy-pentanthren*** $C_{13}H_{10}O_2$ (vgl. 2.8-Dioxo-pentanthrentetrahydrid, Syst. No. 675, und Oxy-oxo-pentanthren-dihydrid, Syst. No. 752). Bezifferung des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.



9-Chlor-2.8-diacetoxy-pentanthren $C_{17}H_{13}O_4Cl = C_{13}H_7Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 9-Chlor-2 oder 8-oxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid (Syst. No. 752) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BERTHEIM, *B.* 34, 1558). — Nädelchen. F: 152—156°.

9-Brom-2.8-diacetoxy-pentanthren $C_{17}H_{13}O_4Br = C_{13}H_7Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-2 oder 3-oxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid (Syst. No. 752) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1548). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-stilben, α.β-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) ***Niedrigschmelzende Form, α-Form*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man erhitzt Salicylaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub rasch zum Sieden, erhält die Temperatur längere Zeit bei ca. 120° konstant und destilliert die abgeschiedenen Reduktionsprodukte; wird von den gleichzeitig entstandenen Produkten durch Auflösen in Kalilauge getrennt und durch Neutralisation und Extraktionen mit Äther und dann mit Ligroin gereinigt (TIEMANN, *B.* **24**, 3175; HARRIES, *B.* **24**, 3178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). Die Lösung in Natron fluorescieri blau (H.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (KOPP, *A.* **277**, 354).

b) ***Hochschmelzende Form, β-Form*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von trimolekularem Thiosalicylaldehyd (Syst. No. 2956) (KOPP, *A.* **277**, 352). Wird leichter erhalten durch Verseifen des hochschmelzenden 2.2'-Dibenzoyloxy-stilbens (Syst. No. 901) mit alkoh. Kalilauge (K.). — Flache Nadeln, die blauviolett fluorescieren. F: 197°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Äußerst löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. — Wird durch Destillation teilweise zersetzt; ein kleiner Teil wandelt sich dabei in die α-Form um.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von polymerem Thiosalicylaldehydmethyläther (s. bei Salicylaldehyd-methyläther, Syst. No. 744) mit Eisenpulver; man krystallisiert das Destillat wiederholt aus Äther um (KOPP, *B.* **25**, 601; *A.* **277**, 358). — Säulen (aus Äther). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther. Fluoresciert blau.

c) ***Derivate des 2.2'-Dioxy-stilbens*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$, deren konfigurative Zugehörigkeit unbekannt ist.

2.2'-Dimethoxy-stilben $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-hydrobenzoin durch Destillation mit Zinkstaub im CO_2-Strom (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 540). — Öl. Erstarrt nicht bei −10°. Kp_{20}: 195—197°. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub 2.2'-Dimethoxy-dibenzyl.

4.4'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu 4-Nitro-2-methoxy-1-methyl-benzol methylalkoh. Kali und erwärmt unter Luftzutritt auf dem Wasserbade (GREEN, BADDILEY, *Soc.* **93**, 1724). — Orangefarbene Nadeln (aus Acetylentetrachlorid). F: 268—269°. Eine alkal. Lösung wird durch Phenylhydrazin rot gefärbt. Entfärbt Permanganat sofort.

2. ***3.4-Dioxy-stilben, α-Phenyl-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-phenyl zimtsäure durch Kondensation von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium durch Acetanhydrid (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1817). — Citronengelbe sechsseitige Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 122—123° (korr.). Löslich in ca. 20 Tln. heißem Alkohol; schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Aceton, heißem Eisessig und Toluol.

3. ***3.3'-Dioxy-stilben, α.β-Bis-[3-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von trimolekularem m-Methoxy-thiobenzaldehyd mit Eisenpulver (KOPP, *A.* **277**, 358). — Tafeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

4. ***4.4'-Dioxy-stilben, α.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Alkohol und Zinkstaub (TER MEER, *B.* **7**, 1202; ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 66). Durch Erhitzen von trimolekularem p-Oxy-thiobenzaldehyd (Syst. No. 2956) oder besser aus 4.4'-Bis-benzoyloxy-stilben (Syst. No. 901) durch Verseifen mit alkoh. Kali (KOPP, *A.* **277**, 359). Aus 4.4'-Diamino-stilben durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumverbindung mit Wasser (ELBS, HÖRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 500). Aus Stilbenchinon $\left[OC<{CH:CH \atop CH:CH}>C:CH-\right]_2$ und $SnCl_2$

(ZINCKE, MÜNCH, *A.* 335, 169). — *Darst.* Durch Reduktion von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Eisenpulver in essigsaurer Lösung (ZINCKE, FRIES, *A.* 325, 26) oder mit Zinkstaub in Alkohol (T. M.; E.; vgl. AUWERS, *B.* 36, 1887). — Nadeln (aus heißem Eisessig) oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 280° (T. M.; E., H.), 280—281° (Z., F.), 284° (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* 39, 3490). 100 Tle. 90—92 volumprozentiger Alkohol lösen in der Kälte 1,67 Tle. und bei Siedehitze 6,44 Tle. (ELBS). Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in Äther, kaum löslich in Benzol und Benzin (T. M.; Z., F.). — Wird von $FeCl_3$ zu Stilbenchinhydron (Syst. No. 677a), von $FeCl_3$ bei Gegenwart von $CaCO_3$ zu Stilbenchinon (Syst. No. 677a) oxydiert (Z., Mü.). Gibt, in Äther suspendiert, mit Bleidioxyd oder Ferricyankalium Stilbenchinon (W., B.). Bei der Oxydation von 4.4′-Diacetoxy-stilben (s. u.) durch $KMnO_4$ läßt sich wesentlich p-Oxy-benzoesäure erhalten (E., H.). Durch Erhitzen von 4.4′-Dioxy-stilben mit HI auf 150° entsteht Stilben (AU., *B.* 36, 1888). Liefert, in Eisessig fein verteilt, beim Behandeln mit Chlor zunächst 3.5.3′.5′.α.α′-Hexachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl und bei andauernder Einw. von überschüssigem Chlor eine Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_{12}$ (s. u.) (Z., F., *A.* 325, 51). 4.4′-Dioxy-stilben läßt sich durch vorsichtige Behandlung mit Brom in Äther unter guter Kühlung in α.α′-Dibrom-4.4′-dioxy-dibenzyl überführen (Z., M., *A.* 335, 167). Überschüssiges Brom in Eisessig erzeugt 3.5.3′.5′.α.α′-Hexabrom-4.4′-dioxy-dibenzyl (Z., F., *A.* 325, 32). 4.4′-Dioxy-stilben liefert mit HBr in Eisessiglösung kein Additionsprodukt, sondern eine bromfreie isomere Verbindung (s. u.); mit Eisessig-HBr bei 100° entstehen braune, amorphe Produkte (Z., F., *A.* 325, 27). Verbindet sich mit Stilbenchinon zu Stilbenchinhydron (Z., M., *A.* 335, 171). — Färbt sich mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) bräunlich, in alkal. Lösung mit Bromwasser grün (Z., F.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_2$. *B.* Durch Einw. von HBr in Eisessiglösung auf 4.4′-Dioxy-stilben bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme (ZINCKE, FRIES, *A.* 325, 28). — Weißes amorphes Pulver. Sintert bei 190°, schmilzt unter Zers. bei 250°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit HI und Phosphor neben wenig 4.4′-Dioxy-dibenzyl amorphe, alkalilösliche, phosphorhaltige Verbindungen und beim Destillieren mit Zinkstaub Stilben.

Diacetylderivat der Verbindung $C_{14}H_{12}O_2$ (s. o.), $C_{18}H_{16}O_4$. Weißes amorphes Pulver (aus Eisessig) (ZINCKE, FRIES, *A.* 325, 28).

Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_{12}$. *B.* Neben einer zweiten, schwer zu isolierenden Verbindung bei andauernder Einw. überschüssigen Chlors auf in Eisessig verteiltes 4.4′-Dioxy-stilben (MECHLENBURG, *A.* 325, 51 Anm.). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 223—224°. Sehr wenig löslich in Eisessig.

4.4′-Dimethoxy-stilben („Photoanethol") $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HOERING, GRÄLERT, *B.* 42, 1205. — *B.* Bei mehrere Monate langem Stehen von Anethol (S. 566) an der Sonne (DE VARDA, *G.* 21 I, 183; H., G.). Bei der elektrolytischen Reduktion von Anisaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* 91, 759). Bei 3-stdg. Erhitzen von trimolekularem Thioanisaldehyd (Syst. No. 2956) auf 170° (KOPP, *B.* 25, 603). In kleiner Menge bei der Destillation von Anisoin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ mit Zinkstaub im CO_2-Strom (IRVINE, MOODIE, *Soc.* 91, 542). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit Zinkstaub und etwas NH_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 68). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von α.β-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol mit rauchender Salzsäure (WIECHELL, *A.* 279, 341). — Blättchen (aus heißem Benzol oder Eisessig). F: 205—207° (I., M.), 207° (DE V.), 211° (K.), 212° (W.), 213—214° (L.), 214—215° (korr.) (H., G.). Sublimierbar (DE V.; E.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (DE V.). Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, sonst schwer löslich (H., G.). 100 Tle. $CHCl_3$ lösen bei 25° 0,6 Tle. (DE V.). Zeigt im festen Zustande wie in Lösung blaue Fluorescenz (DE V.; H., G.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre Stilben (I., M.). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-thiophen (Syst. No. 2449) (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 890).

4.4′-Diäthoxy-stilben $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Feine Nadeln. F: 207°; mäßig löslich in Benzol, sonst schwer löslich (WIECHELL, *A.* 279, 343).

4.4′-Diacetoxy-stilben $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4.4′-Dioxy-stilben mit Essigsäureanhydrid (TER MEER, *B.* 7, 1203). Aus den beiden α.α′-Dichlor-4.4′-diacetoxy-dibenzylen (S. 1000) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; analog aus den beiden entsprechenden Dibrom-Verbindungen (ZINCKE, MÜNCH, *A.* 335, 188). — Krystalle (aus Alkohol). F: 2:3[1] (T. M.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; fast unlöslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte (T. M.). — Liefert mit Chlor die beiden isomeren α.α′-Dichlor-4.4′-diacetoxy-dibenzyle, analog verläuft die Reaktion mit Brom (Z., Mü., *A.* 335, 177).

α-Chlor-4.4′-diacetoxy-stilben $C_{18}H_{15}O_4Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus beiden α.α′-Dichlor-4.4′-diacetoxy-dibenzylen beim Erhitzen auf 220° (ZINCKE, MÜLLER, *A.* **335**, 183). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 125—126° zu einer trüben Flüssigkeit, welche gegen 138° klar wird. Der trübe Schmelzfluß ist doppeltbrechend („flüssige Krystalle"). — Mit alkoh. Kalilauge entsteht 4.4′-Dioxy-tolan.

3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben $C_{14}H_8O_2Cl_4 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus Tetrachlorstilbenchinon $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CH}{CCl:CH}>C:CH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH:CCl}>CO$ (Syst. No. 677a) durch Reduktion mit Zinnchlorür (ZINCKE, *J. pr.* [2] **59**, 236). Man führt salzsaures 4.4′-Diamino-stilben durch Chlorierung in Eisessig in die Verbindungen $C_{14}H_5O_2Cl_{11}$ und $C_{14}H_4O_2Cl_{14}$ (s. bei 4.4′-Diamino-stilben, Syst. No. 1788) über und reduziert diese mit Zinn und Salzsäure unter Erwärmen (Z., FRIES, *A.* **325**, 46). Man wandelt 4.4′-Dioxy-stilben durch Chlorieren in Eisessiglösung in 3.5.3′.5′.α.α′-Hexachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl um und reduziert dieses mit Zinn und Salzsäure (Z., F.). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 237—238°; schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und Benzin, leichter in Alkohol, noch leichter in Aceton und Äther, unzersetzt löslich in Soda- und Alkalilösung (Z., F.). — Färbt sich beim Liegen an der Luft rot (Z., F.). Wird durch Salpetersäure zu Tetrachlorstilbenchinon oxydiert, durch Natriumamalgam zu Tetrachlordioxydibenzyl reduziert (Z., F.). Liefert beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung 3.5.3′.5′.α.α′-Hexachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl (Z., F.). Analog entsteht mit überschüssigem Brom in siedendem Eisessig unter Zusatz von HBr 3.5.3′.5′.α.α′-Hexabrom-4.4′-dioxy-dibenzyl (Z., F.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Tetrachlordioxystilben mit 1 Mol.-Gew. Brom in methylalkoholischer Lösung entsteht 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-α.α′-dimethoxy-dibenzyl neben der Verbindung $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ (s. u.), bei Anwendung von überschüssigem Brom entsteht 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-benzil (Z., F.). Die Lösung in Alkalien scheidet beim Stehen an der Luft eine grüne, durch Säuren in Tetrachlorstilbenchinon überführbare Verbindung ab (Z., F.).

Verbindung $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$, vielleicht 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-benzoin-ms-methyläther $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Neben 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-α.α′-dimethoxy-dibenzyl beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben mit 1 Mol.-Gew. Brom in methylalkoholischer Lösung (Z., F., *A.* **325**, 58). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzin, unzersetzt löslich in Alkalien.

Diacetylderivat der Verbindung $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ (s. o.), $C_{19}H_{14}O_6Cl_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., F., *A.* **325**, 59). — F: 128—130°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-diacetoxy-stilben $C_{18}H_{12}O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben, Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 50) oder Schwefelsäure (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 242). — Tafeln (aus Benzol), Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 246°.

3.5.3′.5′.α-Pentachlor-4.4′-dioxy-stilben $C_{14}H_7O_2Cl_5 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CCl:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolan beim Erhitzen mit HCl-gesättigtem Eisessig auf 100° (Z., W., *A.* **338**, 254). — Nadeln. F: 197°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton, ziemlich schwer in Eisessig; löslich in Alkali. — Gibt beim Kochen mit Alkali Tetrachlordioxytolan zurück.

Diacetat $C_{18}H_{11}O_4Cl_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CCl:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3′.5′.α-Pentachlor-4.4′-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., W., *A.* **338**, 255). — Prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 162°.

3.5.3′.5′.α.α′-Hexachlor-4.4′-dioxy-stilben $C_{14}H_6O_2Cl_6 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CCl:CCl\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Man führt 4.4′-Diamino-tolan durch Chlorierung in Eisessig bei Gegenwart von konz. Salzsäure in die Verbindungen $C_{14}H_5O_2Cl_{13}$ und $C_{14}H_4O_2Cl_{12}$ (s. bei 4.4′-Diamino-tolan, Syst. No. 1789) über und reduziert diese mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung oder mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung (ZINCKE, *J. pr.* [2] **59**, 230; Z., FRIES, *A.* **325**, 79). Man führt 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolan durch Chlorierung in Eisessig in das 3.5.3′.5′.α.α.α′.α′-Oktachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl über und reduziert dieses in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure (Z., F.). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 248° (Z.; Z., F.). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Eisessig, Chloroform und Benzol, unzersetzt löslich in Sodalösung und Alkalien (Z., F.). — Gebt bei Oxydation in Hexachlorstilbenchinon $\left[OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CH}{CCl:CH}>C:CCl-\right]_2$ (Z., F.) über; beim Behandeln mit Chlor entsteht daneben 3.5.3′.5′.α.α.α′.α′-Oktachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl; mit Chlorkalk in Eisessig oder Aceton entsteht die Verbindung $\left[OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CH}{CCl_2\cdot CH}>C\cdot CCl=\right]_2$ (Z.; Z., F.). Natriumamalgam reduziert zu 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-dibenzyl (Z., F.).

Diacetat $C_{18}H_{10}O_4Cl_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CCl:CCl \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 81). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182°.

α-**Brom-4.4'-diacetoxy-stilben** $C_{18}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 215° schmelzenden α.α'-Dibrom-4.4'-diacetoxy-dibenzyl durch Schmelzen (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol, kaltem Eisessig. — Alkoh. Kalilauge erzeugt 4.4'-Dioxy-tolan.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-α-brom-4.4'-dioxy-stilben $C_{14}H_7O_2Cl_4Br = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan beim Erhitzen mit HBr-gesättigtem Eisessig auf 100° (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 256). — Nadeln. F: 185°.

Diacetat $C_{18}H_{11}O_4Cl_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-α-brom-4.4'-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **338**, 257). — Prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 136—137°.

3.5.3'.5'.α-Pentachlor-α'-brom-4.4'-dioxy-stilben $C_{14}H_6O_2Cl_5Br = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CCl:CBr \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $OC<\begin{smallmatrix}CCl:CH\\CCl:CH\end{smallmatrix}>C:CCl \cdot CBr:C<\begin{smallmatrix}CH:CCl\\CH:CCl\end{smallmatrix}>CO$ durch Reduktion mit Eisessig und $SnCl_2$ (Z., W., *A.* **338**, 253). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 258—259°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Eisessig. In Alkali farblos löslich.

Diacetat $C_{18}H_{10}O_4Cl_5Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CCl:CBr \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-α'-brom-4.4'-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **338**, 254). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191°.

α.α'-**Dibrom-4.4'-dimethoxy-stilben** $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-tolan und Brom (WIECHELL, *A.* **279**, 339). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Schwer löslich.

α.α'-**Dibrom-4.4'-diäthoxy-stilben** $C_{18}H_{18}O_2Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (WIECHELL, *A.* **279**, 342).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dibrom-4.4'-dioxy-stilben $C_{14}H_6O_2Cl_4Br_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan beim Kochen mit 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. Brom (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 246). — Weiße Nädelchen. F: 268° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, Benzol, Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Löslich in Sodalösung oder Natronlauge mit blauvioletter Farbe, die beim Stehen verschwindet. Säure fällt dann Tetrachlordioxytolan.

Diacetat $C_{18}H_{10}O_4Cl_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dibrom-4.4'-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (Z., W., *A.* **338**, 247). — Farblose Nädelchen (aus Eisessig). F: 212°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Benzol.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben $C_{14}H_8O_2Br_4 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des 3.5.3'.5'.α.α'-Hexabrom-4.4'-dioxy-dibenzyls in Eisessiglösung mit Zinkstaub und Bromwasserstoffsäure (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 30). — Farblose Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 269°. Sehr wenig löslich in Benzin, ziemlich reichlich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton. Leicht löslich in Alkali. — Liefert bei längerem Stehen in alkal. Lösung unter Luftzutritt eine dunkelgrüne amorphe Verbindung, die mit Säuren Tetrabromstilbenchinon gibt. Geht beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure in Tetrabromstilbenchinon über.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_2Br_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 3.5.3'.5'.α.α'-Hexabrom-4.4'-dimethoxy-dibenzyls mit Kupferpulver in Xylollösung (AUWERS, *B.* **36**, 1889). — Nadeln. F: 279—280°. Sehr wenig löslich.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 31). — Nadeln oder lanzettförmige Krystalle (aus Benzol), resp. prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 241°.

5. *α.α'-Dioxy-stilben, α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-äthylen* $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(OH) \cdot C_6H_5$.

Diacetate $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Die beiden stereoisomeren Diacetate (S. 1026) entstehen durch Reduktion des Benzils mit Zinkstaub und Acetanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (THIELE, *A.* **306**, 142). Das β-Diacetat entsteht neben Benzil bei Einw. von Acetanhydrid auf in absol. Äther suspendiertes

„Benzilnatrium" (s. Benzil, Syst. No. 677); man trennt die beiden Produkte durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol + Ligroin oder aus Äther, in denen das Benzil leichter, oder aus kaltem Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, als das β-Diacetat (NEF, *A.* **308**, 289). — Beide Diacetate werden von sodaalkalischer Permanganatlösung leicht angegriffen, dagegen reagieren sie träge mit Brom (TH.). Die Umwandlung des niedrig schmelzenden β-Diacetates in das höher schmelzende α-Diacetat gelingt sowohl durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, wie auch durch Belichten der methylalkoholischen Lösung nur zu einem sehr geringen Teil (TH.). Beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge liefern beide Diacetate Benzoin (TH.).

α-Diacetat. Weiße Nädelchen (aus Benzol). F: 153° (TH.). Schwer löslich in Benzol, Äthylalkohol und Methylalkohol (TH.).

β-Diacetat. Farblose Krystalle (aus Äther). F: 113° (N.; ACREE, *Am.* **29**, 607). Monoklin prismatisch (BOWMANN, *Z. Kr.* **31**, 388; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 196). In Benzol, Äthylalkohol und Methylalkohol leichter löslich als das α-Diacetat (TH.).

α.α'-Bis-äthylthio-stilben $C_{18}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5):C(S\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin in Eisessig und Äthylmercaptan durch Sättigen mit HCl und Stehenlassen mit $ZnCl_2$ (POSNER, *B.* **33**, 2989; **35**, 510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

α.α'-Bis-isoamylthio-stilben $C_{24}H_{32}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_5H_{11}):C(S\cdot C_5H_{11})\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der entsprechenden Äthylverbindung (P., *B.* **35**, 509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76° bis 77° (korr.).

α.α'-Bis-phenylthio-stilben $C_{26}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_5):C(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der entsprechenden Äthylverbindung (P., *B.* **35**, 510). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 144°, schmilzt bei 160—162°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton.

α.α'-Bis-benzylthio-stilben $C_{28}H_{24}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der Äthylverbindung (P., *B.* **35**, 509). — Nadeln. F: 174—175° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. — Addiert kein Brom.

6. ***α-Phenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-phenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 59). — Hellgelbes Öl. Kp_{21}: 206—207° (unkorr.) (K., G., *A.* **344**, 59). D^{18}: 1,1034 (K., G., *Ph. Ch.* **55**, 556). Magnetooptisches Verhalten: K., G., *Ph. Ch.* **55**, 560. — Addiert 1 Mol. Brom; das Produkt spaltet leicht HBr ab (K., G., *A.* **344**, 60).

7. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* **22**, 1132). — Blätter. F: 140°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4.4'-Dimethoxy-benzophenon.

Diäthyläther $C_{18}H_{20}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (G., *B.* **22**, 1132). — Blätter. F: 142°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4.4'-Diäthoxy-benzophenon.

β-Chlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{15}O_2Cl = CHCl:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (WIECHELL, *A.* **279**, 338). — Bläulich schimmernde Lamellen (aus Alkohol). F: 76°; schwer löslich in CS_2 und Ligroin (W.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat auf 180—190° 4.4'-Dimethoxy-tolan (FRITSCH, *A.* **279**, 320).

β-Chlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{19}O_2Cl = CHCl:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht analog der vorhergehenden Verbindung (W., *A.* **279**, 342). — Schüppchen. F: 67° (W.). — Liefert mit alkoh. Natriumäthylat bei 180—190° 4.4'-Diäthoxy-tolan (FR., *A.* **279**, 320).

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{14}O_2Cl_2 = CCl_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 78). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol.

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2Cl_2 = CCl_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 79). — Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 106,5°.

8. ***1.9- oder 1.10-Dioxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 1 oder 4-Oxy-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<^{CH(OH)}_{CH_2}>C_6H_3(OH)$ oder $C_6H_4<^{CH_2}_{CH(OH)}>C_6H_3(OH)$. *B.* Beim Kochen von Chinizarin $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2$ mit konz. Jodwasserstoffsäure und überschüssigem Phosphor (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* **212**, 15; PLEUS, *B.* **35**, 2925). — Weißgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 99°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; mit Wasserdämpfen flüchtig; die Lösungen haben eine starke grüngelbe Fluorescenz (L., G.). — Geht beim Kochen mit Essigsäure, Braunstein und etwas Schwefelsäure in 1-Oxy-anthrachinon über (L., G.). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (L., G.). Verbindet sich nicht mit NH_3, wohl aber mit Äthylamin (L., G.). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (L., G.). — $KC_{14}H_{11}O_2$. Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser oder Alkohol zerlegt (L., G.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 110°). Gelbe Nadeln (L., G.). — $PbC_{14}H_{10}O_2$. Citronengelbe Nadeln (L., G.).

9 oder 10-Oxy-1-acetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_4<^{CH(OH)}_{CH_2}>C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Oxydihydroanthranol und Essigsäureanhydrid mit Acetylchlorid (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* **212**, 19) oder mit Natriumacetat (PLEUS, *B.* **35**, 2925). — Gelbe kurze Prismen (aus Eisessig). F: 136—138° (L., G.), 137—138° (P.).

1.9- oder 1.10-Diacetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Oxydihydroanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PLEUS, *B.* **35**, 2925). — Gelbe Nadeln. F: 84—85°.

9. ***9.10-Dioxy-anthracen-dihydrid-(x.x), Dihydro-oxanthranol*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_6\{^{C(OH)}_{C(OH)}\}C_6H_4$. *B.* Entsteht aus γ-Tetrahydroanthracen bezw. 9.10-Dibrom-anthracen-tetrahydrid-(9.10.x.x) (Bd. V, S. 612), oder aus β-Hexahydroanthracen bezw. 9.10-Dibrom- oder 9.10-Dichlor-anthracenhexahydrid (Bd. V, S. 573), oder aus Oktahydroanthracen bezw. 9-Brom- oder 9-Chlor-anthracenoktahydrid (Bd. V, S. 526, 527), sowie aus Hexahydroanthron $C_6H_{10}<^{CO}_{CH_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 648) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (GODCHOT, *C. r.* **140**, 251; **142**, 1204; *Bl.* [4] **1**, 705, 711; *A. ch.* [8] **12**, 491, 496, 500, 505, 521, 526). — Goldgelbe Prismen (aus Essigester). F: 158,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Toluol, Essigester. Fluoresciert nicht. — Ist luftbeständig. Wird in geringer Menge durch CrO_3 und fast quantitativ durch Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° zu Anthrachinon oxydiert. Gibt beim Kochen mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) γ-Tetrahydroanthracen. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Dihydrooxanthranol mit Essigsäureanhydrid (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 720; *A. ch.* [8] **12**, 522) und Natriumacetat (G., *C. r.* **140**, 251). — Farblose Nadeln. F: 220°. Schwer löslich in heißem Alkohol, viel leichter in Benzol und Essigester. Die Lösungen fluorescieren prächtig blau.

10. ***9.10-Dioxy-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4-CH\cdot OH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Salicylaldehyd (LAW, *Soc.* **89**, 1517). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 113°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***α.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{15}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen („Ketochlorid des 4.4'-Dimethoxy-benzalacetophenons") $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$[1]). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure (STRAUS, HÜSSY, *B.* **42**, 2173). — Verhalten bei der Umsetzung mit Wasser: S., H.

2. ***2.5-Dioxy-α-methyl-stilben, α-Phenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Chinacetophenondimethyläther $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ mit Benzylmagnesiumchlorid und leitet

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde diese Verbindung von STRAUS (*A.* **393**, 239) als $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CCl:CH\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ erkannt.

zur Abspaltung von Wasser aus dem Reaktionsprodukt in seine äther. Lösung Chlorwasserstoff ein (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *Ph. Ch.* **55**, 555). — Dickes gelbliches Öl. D^{18}: 1,0916. Fluoresciert schwach bläulich. Magnetooptisches Verhalten: K., B.

3. ***α-Phenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine eisgekühlte äther. Lösung von Äthyl-phenyl-[2.5-dimethoxyphenyl]-carbinol und Erwärmen des so gewonnenen Chlorids (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 798; *A.* **344**, 57; *Ph. Ch.* **55**, 556). — Flüssig. Kp_{12}: 198° (unkorr.). D^{21}: 1,0952. Magnetooptisches Verhalten: K., G.

β-Brom-α-phenyl-α-[2.5-dimethoxy-phenyl]-α-propylen $C_{17}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot CBr:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Anlagern von Brom an α-Phenyl-α-[2.5-dimethoxyphenyl]-α-propylen (s. o.) und Eindampfen der Chloroformlösung des entstandenen Dibromids (K., G., *B.* **38**, 798; *A.* **344**, 58). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81,5°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

4. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-α-propylen*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Dimethyläther $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung von Anisol und Propionylchlorid in CS_2 (GATTERMANN, *B.* **22**, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4.4'-Dimethoxy-benzophenon.

Diäthyläther $C_{19}H_{22}O_2 = CH_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (G., *B.* **22**, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Der trockne Äther wird durch Bromdampf vorübergehend violett gefärbt. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4.4'-Diäthoxy-benzophenon.

5. ***5.6-Dioxy-3-methyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{15}H_{14}O_2$ = [Strukturformel: $CH_2\cdot CH_2$-Brücke; CH_3; HO; OH].

9.10-Dibrom-5.6-dimethoxy-3-methyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_{14}H_7Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren in Chloroform (PSCHORR, *B.* **39**, 3114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***γ.δ-Dioxy-α.δ-diphenyl-α-butylen, α-Phenyl-α'-styryl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

Dimethyläther $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des festen γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylens (Bd. V, S. 645) mit Methylalkohol (STRAUS, *B.* **42**, 2881). — Prismen (aus Petroläther). F: 61°.

2. ***Dimeres 2-Oxy-1-vinyl-benzol*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_{16}H_{14}(OH)_2$ s. S. 560.

3. ***1-Oxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrinden*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_4<{CH(OH)\atop CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von α-Oxo-β-salicyliden-hydrinden in wäßr. methylalkoholischer Kalilauge mit $3^0/_0$igem Natriumamalgam und neutralisiert von Zeit zu Zeit mit Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1089). — Krystalle (aus Äther). F: 143°. Leicht löslich in den organischen Mitteln. — Beim Digerieren mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\cdot CH\cdot O\\ CH_2\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}>C_6H_4$.

4. ***9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_4<{C(CH_3)(OH)\atop C(CH_3)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und Methylmagnesiumjodid; zur Verhütung der Bildung von Dehydratationsprodukten ist ein Überschuß von $CH_3\cdot MgI$ zu vermeiden, und die Reaktionsmasse mit Eis und äußerst schwach angesäuertem Wasser zu zersetzen (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1144). — Krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen methylalkoholhaltigen Prismen, die an der Luft rasch verwittern, das letzte Mol. $CH_3\cdot OH$ aber erst im Vakuum bei 100° verlieren. F: 181°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner,

allmählich in Gelb übergehender Farbe. — Besitzt eine außerordentlich große Neigung, Wasser abzuspalten und gelb gefärbte Dehydratationsprodukte [darunter 10-Oxy-10-methyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10)] zu bilden, so durch mehrtägiges Erhitzen auf 70°, durch Kochen der Eisessiglösung, durch Versetzen der Lösung in Eisessig, Alkohol, Benzol mit einem Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr oder durch Anwendung eines sehr großen Überschusses von $CH_3 \cdot MgI$ bei seiner Darstellung. Die beiden OH-Gruppen werden durch Alkohole in Gegenwart einer Spur von HCl sehr leicht ätherifiziert.

Verbindung $C_{96}H_{74}O$ (?). *B.* Durch Erhitzen einer Lösung des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrids-(9.10) in Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 250° (G., St., *Bl.* [3] **33**, 1148). Entsteht im Gemisch mit 10-Oxy-10-methyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10) bei der Einw. von Salzsäure oder Schwefelsäure auf die essigsaure Lösung des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (G., St.). Durch längeres Erhitzen von 10-Oxy-10-methyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10) oder dessen Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (G., St.). — Kanariengelbes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich oberhalb 330°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

9.10-Dimethoxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{18}H_{20}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(CH_3)(O \cdot CH_3) \atop C(CH_3)(O \cdot CH_3)}{>}C_6H_4$. *B.* Auf Zusatz eines Tropfens ganz schwach salzsäurehaltigen Methylalkohols zu einer konz. heißen methylalkoholischen Lösung des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (G., St. *Bl.* [3] **33**, 1145). — Nadeln. F: 197°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Spaltet äußerst leicht, z. B. durch Trocknen im Vakuum bei 100° oder bei Verwendung von mehr HCl zu seiner Darstellung, 1 Mol. $CH_3 \cdot OH$ ab unter Bildung von 10-Methoxy-10-methyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10).

5. ***9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion des 2.2'-Diacetyl-diphenyls in der 25-fachen Menge Alkohol mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (Zincke, Tropp, *A.* **363**, 306). Aus 15 g Phenanthrenchinon in Äther mit Methylmagnesiumjodid (4,6 g Mg und 30 g CH_3I) beim Erwärmen; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eis und verd. Schwefelsäure (Z., T., *A.* **362**, 248). — Farblose zugespitzte Prismen (aus Chloroform oder aus Benzol + Benzin). F: 164°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Eisessig (Z., T., *A.* **362**, 248). — Goldgelb löslich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 9.10-Oxido-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid-(9.10); dieselbe Verbindung entsteht, neben 10-Chlor-10-methyl-9-methylen-phenanthren-dihydrid-(9.10), bei der Einwirkung von PCl_5 (Z., T., *A.* **362**, 249, 251).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***α.ε-Bis-[4-oxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{17}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

γ.γ.δ.ε-Tetrachlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α-amylen (?) $C_{19}H_{18}O_2Cl_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (?). *B.* Man kocht Dianisalaceton mit PCl_5 in Benzol, bis die zuerst sich ausscheidende grüne Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CCl_2 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 + PCl_5 + C_6H_6$ wieder in Lösung gegangen ist (Straus, Ecker, *B.* **39**, 3004). — Farblose Prismen (aus CS_2). F: 106—107° (Zers.). — Konz. Schwefelsäure löst unter HCl-Entwicklung mit grüngelber, nach Orange umschlagender Farbe.

2. ***1.2-Diphenyl-cyclopentandiol-(1.2)*** $C_{17}H_{18}O_2 = H_2C{<}{CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \atop CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5}$. *B.* Man schichtet die äther. Lösung von α.γ-Dibenzoyl-propan auf Wasser und versetzt mit kleinen Stückchen Natrium (Wislicenus, Kuhn, *A.* **302**, 222). Aus α.γ-Dibenzoyl-propan durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in heißer verd. alkoh. Lösung (Japp, Michie, *Soc.* **79**, 1020). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin); F: 103—104,5°; krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe; die Lösung zeigt starke Fluorescenz (J., M.). — Chromsäure oxydiert zu α.γ-Dibenzoyl-propan (J., M.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht ein hochpolymerisierter Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution (s. u.) (J., M.).

Kohlenwasserstoff $(C_{17}H_{18})_x$. Zur Konstitution vgl. Japp, Michie, *Soc.* **79**, 1012. — *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopentandiol-(1.2) durch 6-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 150—160° (Wislicenus, Kuhn, *A.* **302**, 222). — Weiße, körnig

krystallinische Masse (aus Äther durch Alkohol). F: 108° (W., K.). Ist bei 12 mm Druck bis 340° nicht flüchtig (J., M.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther, fast unlöslich in Alkohol (W., K.).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-stilben, α.β-Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthylen*** $C_{18}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Eine Lösung von 12 g β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthan in 100 g Alkohol wird 20 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und während dieser Zeit allmählich in 10 Portionen mit 15 g Zinkstaub versetzt; man destilliert nach beendigter Umsetzung den Alkohol ab und entzieht dem Rückstand das 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-stilben durch verdünnte Natronlauge (AUWERS, *B.* **36**, 1892). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus siedendem Nitrobenzol). F: 320—330°. Sehr wenig löslich bis unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·CH:CH·$C_6H_2(CH_3)_2$·OH

Diacetat $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-stilben durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., *B.* **36**, 1893). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, weniger löslich in Eisessig, Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

2. ***Dimeres 4-Oxy-1-propenyl-benzol*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_{18}H_{18}(OH)_2$.
Festes Dianethol $C_{20}H_{24}O_2$ s. S. 568.
Flüssiges Dianethol $C_{20}H_{24}O_2$ s. S. 568.

3. ***Dimeres 4-Oxy-1-isopropenyl-benzol*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_{18}H_{18}(OH)_2$.
Dimeres 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol $C_{20}H_{24}O_2$ s. S. 573.

4. ***9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_4<\substack{C(C_2H_5)(OH)\\C(C_2H_5)(OH)}>C_6H_4$. *Darst.* Man löst 24 g Magnesiumdrehspäne in einem Gemisch von 120 g Äthylbromid und 120 g trocknem Äther, fügt allmählich 50 g Anthrachinon hinzu, erhitzt 3 Tage und versetzt nach Ablauf dieser Zeit mit 200 g Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zu saurer Reaktion; das äther. Filtrat scheidet beim Verdunsten das 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) ab, während Nebenprodukte gelöst bleiben (CLARKE, *B.* **41**, 935). — Krystalle mit 1 Mol. Äther (aus warmem Äther); Tafeln mit Krystallalkohol (aus Alkohol); gibt beim Liegen an der Luft Äther bezw. Alkohol schnell ab. F: 175°. — Liefert bei der Oxydation Anthrachinon.

5. ***9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{18}H_{20}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot C(OH)\cdot C_2H_5\\ |\qquad | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Äthylmagnesiumjodid, analog der Dimethylverbindung (S. 1029) (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 252). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 120—122°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer nur in Benzin. — Liefert mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 9.10-Oxido-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10).

7. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{24}O_2$.

1. ***Dimeres 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol*** $C_{20}H_{24}O_2$ s. S. 577.

2. ***Dimeres 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol*** $C_{20}H_{24}O_2$ s. S. 578.

3. ***9.10-Dioxy-9.10-dipropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{20}H_{24}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ |\qquad | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon mit Propylmagnesiumbromid, analog der Dimethylverbindung (S. 1029) (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 254). — Prismen (aus verdünntem Methylalkohol) oder Nädelchen (aus verdünntem Eisessig). F: 155—156°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in kaltem Benzin. — Liefert mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure 9.10-Oxido-9.10-dipropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10).

8. **4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilben, α.β-Di-thymolyl-äthylen** $C_{22}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ELBS, *J. pr.* [2] 47, 44. — *B.* Entsteht neben α.α-Di-thymolyl-äthan beim Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-di-thymolyl-äthan mit Alkohol und Zinkstaub; das Gemenge beider Produkte wird mit Eisessig behandelt, in welchem α.β-Di-thymolyl-äthylen löslicher ist (JÄGER, *B.* 7, 1198); oder man behandelt es mit rotem Blutlaugensalz, wobei nur α.β-Di-thymolyl-äthylen oxydiert wird, das dann aus dem gebildeten schwer löslichen Chinhydron des 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinons sich durch Zinkstaub und Essigsäure regenerieren läßt (J., *Soc.* 31, 264). — Nadeln. F: 170—171° (J., *Soc.* 31, 263). — Liefert bei der Oxydation mit rotem Blutlaugensalz das Chinhydron des 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinons und mit rotem Blutlaugensalz und Soda 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinon (J., *Soc.* 31, 263).

$$HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot OH$$

9. **9.10-Dioxy-9.10-diisoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10)** $C_{24}H_{32}O_2 = C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})(OH) \atop C(C_5H_{11})(OH)}\rangle C_6H_4$. *B.* Man behandelt Isoamyloxanthranol (Syst. No. 753) mit Isoamylmagnesiumbromid in Äther und zerlegt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (JÜNGERMANN, *B.* 38, 2871). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 170—174°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau. — Bei der Einw. von Eisessig-Schwefelsäure entsteht 9.10-Diisoamyliden-anthracen-dihyrid-(9.10).

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-tolan, Bis-[4-oxy-phenyl]-acetylen*** $C_{14}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus α-Chlor-4.4'-diacetoxy-stilben oder α-Brom-4.4'-diacetoxy-stilben mit alkoh. Kali (ZINCKE, MÜNCH, *A.* 335, 184). Aus den beiden α.α'-Dichlor-4.4'-diacetoxy-dibenzylen (S. 1000) mit methylalkoholischem Kali (Z., M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—225°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Konz. Schwefelsäure erzeugt einen roten chinonartigen Körper.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen bei 6-stdg. Erhitzen mit überschüssiger alkoh. Natriumäthylatlösung auf 180—200° (WIECHELL, *A.* 279, 338). — Blättchen (aus Eisessig). F: 142°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (WIECHELL, *A.* 279, 342). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 162°.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-tolan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, MÜNCH, *A.* 335, 185). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig. Konz. Schwefelsäure erzeugt einen roten chinonartigen Körper.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan $C_{14}H_6O_2Cl_4 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot C:C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dibrom-4.4'-diacetoxy-dibenzyl beim Kochen mit 20 Tln. Alkohol und 10 Tln. 33 %iger Kalilauge, neben wenig 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil und 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben (ZINCKE, FRIES, *A.* 325, 77), oder besser durch Erwärmen mit der 12-fachen Menge einer 5—6 %igen alkoh. Natriumäthylatlösung, neben 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diäthoxy-dibenzyl (Z., WAGNER, *A.* 338, 243). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 226° (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, heißem Eisessig und Benzol, schwer in Benzin (Z., F.). — Liefert bei der Oxydation eine Verbindung $C_{28}H_{10}O_4Cl_8$ (S. 1032) (Z., W.). Verbindet sich mit 4 At.-Gew. Chlor zu 3.5.3'.5'.α.α.α'.α'-Oktachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl (Z., F.). Nimmt nur 2 At.-Gew. Brom auf, unter Bildung von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dibrom-4.4'-dioxy-stilben (Z., W.). Reagiert mit Chlorwasserstoff unter Bildung von 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-stilben und 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-dibenzyl (Z., W.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure [3.5-Dichlor-4-oxy-phenyl]-[3.5-dichlor-4-oxy-benzyl]-keton (Z., W.). Wird durch HNO_3 in einen in Alkali mit blauer Farbe löslichen, braunroten Körper verwandelt, der durch Reduktion wieder in Tetrachlordioxytolan übergeht (Z., F.).

Verbindung $C_{28}H_{10}O_4Cl_8$. *B.* Durch Oxydation von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan, am besten durch Schütteln mit Eisenchloridlösung (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 256). — Rote Nadeln oder Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 202—207°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda und Alkali mit tiefblauer Farbe, die beim Stehen unter Rückbildung von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan verschwindet.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-diacetoxy-tolan $C_{18}H_{10}O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot C\colon C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 76). — Blättchen (aus Eisessig). F: 234°.

2. ***1.2-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion des Anthrachinons-(1.2) mit Zinkstaub und Eisessig, mit schwefliger Säure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (LAGODZINSKI, *B.* **36**, 4020; *A.* **342**, 87). — Grüngelbe Blättchen. F: 131° (Zers.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Eisessig) unter schwach grüner Fluorescenz; die Lösungen sind unbeständig. Löslich in Natronlauge mit dunkelkirschroter Farbe, welche in Schmutzigblau und Schwarz übergeht. — Gibt mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinon-(1.2). Färbt die Haut braun.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-anthracen und Essigsäureanhydrid (L., *B.* **36**, 4021; *A.* **342**, 88). — Gelbe Krystallkörnchen (aus verd. Essigsäure). F: 145°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation mit Eisessig und CrO_3 Alizarindiacetat.

3. ***1.4-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der gleichzeitigen Reduktion und Acetylierung von Anthrachinon-(1.4) (HASLINGER, *B.* **39**, 3537; vgl. DIENEL, *B.* **39**, 931). — Fast weiße Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 169° (H.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Chinizarindiacetat (D.).

4. ***1.5-Dioxy-anthracen, Rufol*** $C_{14}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch Verschmelzen von Anthracen-disulfonsäure-(1.5) mit Kali (LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1615; LAMPE, *B.* **42**, 1414). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: gegen 265° (Zers.) (LA.) Zersetzt sich in feuchtem Zustand unter Dunkelfärbung (LA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester mit stark blauer Fluorescenz (LA.). Löslich in Alkali mit hellgrüner Farbe und schwacher Fluorescenz (LA.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt beim Erwärmen tiefblaue Fluorescenz (LA.). — Gibt in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff bei 50—60° den Diäthyläther, in Methylalkohol den Dimethyläther (LA.). Liefert mit Isatinanilid in Essigsäureanhydrid den Farbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 677).

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthracen in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 50—60° (LAMPE, *B.* **42**, 1416). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 224°. — Gibt in Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol.-Gew. Brom x.x-Dibrom-1.5-dimethoxy-anthracen. Sehr beständig gegen alkoh. Kali.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthracen in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff bei 50—60° (L., *B.* **42**, 1416). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Essigester. Die Lösungen fluorescieren blau. — Sehr beständig gegen alkoh. Kali. Gibt in Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol.-Gew. Brom x.x-Dibrom-1.5-diäthoxy-anthracen.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthracen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1616). — Blättchen. F: 196—198°. — Gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure Anthrarufindiacetat.

x.x-Dibrom-1.5-dimethoxy-anthracen, x.x-Dibrom-rufoldimethyläther $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Rufoldimethyläther mit 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff (L., *B.* **42**, 1417). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 302°.

x.x-Dibrom-1.5-diäthoxy-anthracen, x.x-Dibrom-rufoldiäthyläther $C_{18}H_{16}O_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Rufoldiäthyläther mit 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff (L., *B.* **42**, 1416). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 250°.

5. ***1.8-Dioxy-anthracen, Chrysazol*** $C_{14}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.8) durch Kalischmelze (LIEBERMANN, *B.* **12**, 185; LAMPE, *B.* **42**, 1415). — Gelbe Blätter (aus Alkohol + Eisessig); Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 225° (Zers.) (LA.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol mit blauer Fluorescenz (LA.). Löslich in Alkalien nach LA. mit grüner Farbe und schwacher Fluorescenz, nach LI. mit gelber Farbe, die in der Wärme an der Luft in Grün übergeht. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in feuchtem Zustande (LA.). Läßt sich in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff bei 50—60° veräthern (LA.). — Eisenchlorid oder Brom erzeugt in der alkoh. Lösung eine blaugrüne Färbung (LI.). Zeigt beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure grüne Fluorescenz (LA.).

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthracen in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 50—60° (LA., *B.* **42**, 1416, 1417). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198°. Sehr beständig gegen alkoh. Kali.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthracen in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (LA., *B.* **42**, 1416, 1417). — Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Sehr beständig gegen alkoh. Kali.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-anthracen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* **12**, 186). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 184°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Chrysazindiacetat.

5. ***2.3-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus seinem Dimethyläther (s. u.) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1533; *A.* **342**, 106). — Strohgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 180°, zersetzt sich gegen 192°. Leicht löslich mit rötlichblauer Fluorescenz in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Ligroin; löslich in verd. Alkalien und Ammoniak mit gelbgrüner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit hellbrauner Farbe. — Läßt sich nicht zu einem Chinon oxydieren.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-anthrachinon (Hystazarindimethyläther) durch Reduktion mit Zinkstaub und $5^0/_0$igem Ammoniak (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1533; *A.* **342**, 104). — Farblose Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. Konz. Schwefelsäure löst orangegelb. Verwandelt sich in essigsaurer Lösung in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 314°. — Wird durch Belichtung der alkoh. Lösung, sowie durch CrO_3 in Eisessig zu Hystazarindimethyläther oxydiert. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) liefert 2.3-Dioxy-anthracen. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) in Eisessig erzeugt eine Verbindung $C_{30}H_{20}O_4$ (s. u.). Gibt ein dunkelbraunes Pikrat.

Verbindung $C_{30}H_{20}O_4$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-anthracen beim Erwärmen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) (L., *A.* **342**, 108). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich gegen 260°. Konz. Schwefelsäure löst orangegelb, in der Wärme blutrot, bei weiterem Erwärmen graublau; Alkali und Ammoniak lösen gelb. Mit Äther entsteht eine Doppelverbindung $C_{30}H_{20}O_4 + 2(C_2H_5)_2O$ (grünlichgelbe Täfelchen; in Äther ziemlich leicht löslich; verliert bei 100—110° den Äther).

2.3-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-anthracen beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., *B.* **28**, 1534; *A.* **342**, 107). — Hellgelbe Kryställchen (aus Ligroin). Zeigt schwache Fluorescenz. F: 155—160°.

7. ***2.6-Dioxy-anthracen, Flavol*** $C_{14}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthracen-disulfonsäure-(2.6) durch Verschmelzen mit 4—5 Tln. KOH bei möglichst hoher Temperatur bis zu intensiver Schwarzfärbung der Masse (SCHÜLER, *B.* **15**, 1808). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 260—270° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther mit blauer Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dioxy-anthracen mit Alkohol und Salzsäure (SCHÜLER, *B.* **15**, 1809). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 229°. Schwer löslich in kaltem Eisessig mit intensiv blauer Fluorescenz und in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-anthracen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCH., *B.* **15**, 1809). — Weiße Blättchen. F: 254—255°.

8. ***2.9-Dioxy-anthracen, 2-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 753.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-anthron-(9) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2794). — Büschelförmige Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 2-Acetoxy-anthrachinon.

9. ***2.10-Dioxy-anthracen, 3-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3-Oxy-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 753.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-anthron-(9) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *A.* **212**, 28). — Krystalle. F: 155°.

10. ***9.10-Dioxy-anthracen, Anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), Oxanthranol $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, Syst. No. 753.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *A.* **212**, 66). Bei kurzem Kochen von Anthrachinon mit 10—15 Tln. Essigsäureanhydrid, 2 Tln. Natriumacetat und 3 Tln. Zinkstaub (L., *B.*, **21**, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluorescieren bläulich.

11. ***2.3-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$ = [Formel: Phenanthren mit ·OH und OH].

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillieren der 2.3-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) unter 150—200 mm Druck (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1831). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 131° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{16}H_{14}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Spieße (aus Alkohol). F: 127—128°. Wird durch siedendes Wasser zerlegt.

x.x-Dibrom-2.3-dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-phenanthren und Brom in Chloroform (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1831). — Nadeln (aus Eisessig). F: 160° (korr.).

12. ***3.4-Dioxy-phenanthren, Morphol*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. [Formel: Phenanthren mit OH OH] Zur Benennung und Konstitution vgl. VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2439; **33**, 352; PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1810. — *B.* Man kocht 1 Tl. Morphinjodmethylat (Syst. No. 4784) mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid, bis klare Lösung erfolgt, versetzt die heiße Lösung mit der theoretischen Menge trocknen Silberacetats, kocht 4—5 Stdn., filtriert von AgI ab und erhitzt das Filtrat in geschlossenen Röhren einige Stunden lang auf 180°. Dann destilliert man das Essigsäureanhydrid zum größten Teile ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die äther. Lösung wird verdunstet und das zurückbleibende 3.4-Diacetoxy-phenanthren (S. 1035) mit alkoh. Ammoniak einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Man konzentriert die alkoh. Lösung, verdünnt mit Wasser und fällt mit verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, VONGERICHTEN, *B.* **19**, 792). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei 180° in α-Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) (KNORR, *B.* **27**, 1147). — Nadeln. F: 143° (O. F., V.). Löst sich leicht in Alkalien (O. F., V.). — Äußerst leicht oxydierbar (O. F., V.). Die alkal. Lösung wird rasch grün, dann rot (O. F., V.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure rot (O. F., V.).

4-Oxy-3-methoxy-phenanthren, Morpholmonomethyläther $C_{15}H_{12}O_2 = C_{14}H_8(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Spalten von α- oder β-Methylmorphimethin, sowie von Kodeinjodmethylat (Syst. No. 4784) durch siedende Natriumäthylatlösung (KNORR, *B.* **37**, 3497). — Nädelchen (aus Hexan). F: 63° (K., Privatmitt.).

3.4-Dimethoxy-phenanthren, Morpholdimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillieren von 3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) unter 300 mm Druck (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* 33, 1819). 2 g 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren werden im geschlossenen Rohr mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (aus 0,4 g Natrium) 2 Stdn. auf 100° erhitzt; dann wird überschüssiges Methyljodid hinzugegeben und nochmals 2 Stdn. auf 100° erhitzt (VONGERICHTEN, *B.* 33, 1824). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 44°; Kp_{112}: 298—303° (P., S.). Kaum löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Solvenzien (P., S.). — Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf 130—135° entsteht 3-Oxy-phenanthren (P., S.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{16}H_{14}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Krystalle. F: 105—106°. Zerfällt beim Lösen in Benzol oder Toluol in die Bestandteile (P., S.).

4-Methoxy-3-acetoxy-phenanthren $C_{17}H_{14}O_3 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-4-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Eisessig auf 210° bis 215° und Erwärmen des durch Wasser abgeschiedenen Öls mit Essigsäureanhydrid (P., S., *B.* 33, 1823). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 93—94°.

3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren $C_{17}H_{14}O_3 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, SUMULEANU, *B.* 33, 1813). — *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* 87, 3497). Entsteht aus Kodeinjodmethylat (Syst. No. 4784) mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat analog wie das 3.4-Diacetoxy-phenanthren aus Morphinjodmethylat (vgl. den Artikel 3.4-Dioxy-phenanthren) (O. FISCHER, VONGERICHTEN, *B.* 19, 794). Beim Kochen von α-Methylmorphimethin $C_{19}H_{23}O_3N$ (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid (O. F., V.; vgl. K., *B.* 22, 1114). Aus ε-Methylmorphimethin durch 36-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (K., BUTLER, HÖRLEIN, *A.* 388, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°; sublimiert unzersetzt; sehr wenig löslich in Wasser (O. F., V.). Wird von CrO_3 in Eisessig zu 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon (Syst. No. 807) oxydiert (V., *B.* 31, 52).

3.4-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel 3.4-Dioxy-phenanthren. — Nadeln (aus Äther). F: 159°; sublimiert unzersetzt; unlöslich in Wasser und Alkalien (O. FISCHER, VONGERICHTEN, *B.* 19, 793).

3-Methoxy-4-[β-dimethylamino-äthoxy]-phenanthren, Morphol-methyläther-[β-dimethylamino-äthyl]-äther $C_{19}H_{21}O_2N = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren und Natriumäthylatlösung in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 150° bis 160° (KNORR, *B.* 38, 3149). — Dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (KN., *B.* 38, 3150). — Bei der Spaltung mit Salzsäure entstehen 3.4-Dioxy-phenanthren, N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin (KN., *B.* 38, 3151; vgl. KN., *B.* 37, 3507). Essigsäureanhydrid zerlegt bei 180° in Dimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-amin und 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren (KN., *B.* 38, 3151). Natriumäthylatlösung wirkt bei 150° nicht ein (KN., *B.* 38, 3152). — Physiologisches Verhalten: KIONKA, *B.* 38, 3152. — $C_{19}H_{21}O_2N + HCl$. Sich fettig anfühlende Blättchen. F: 214—215°. Schwer löslich in Wasser (KN., *B.* 38, 3149). — Pikrat $C_{19}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 189° (KN., *B.* 38, 3149).

Jodmethylat des **3-Methoxy-4-[β-dimethylamino-äthoxy]-phenanthrens** $C_{20}H_{24}O_2NI = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-[β-dimethylamino-äthoxy]-phenanthren mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (KNORR, *B.* 38, 3150). — Krystalle. F: 196—198°.

8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{13}O_2Br = C_{14}H_7Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Vakuum-Destillation von 8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (PSCHORR, *B.* 39, 3120). — Fast farblose Tafeln (aus Methylalkohol). F: 81—82°. — Verbindung mit Pikrinsäure. Rotbraune Spieße (aus Alkohol). F: 117°.

x-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-phenanthren $C_{17}H_{13}O_3Br = C_{14}H_7Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Brom-methyl-morphimethin (Syst. No. 4785) bei 2—3-tägigem Kochen mit Essigsäureanhydrid (VONGERICHTEN, *A.* 297, 214). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 166°. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, dann grüngelber Farbe.

x.x-Dibrom-3.4-dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-phenanthren und Brom in Chloroform (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* 33, 1820; vgl. auch V., *B.* 33, 1824). — Nadeln (aus Eisessig). F: 124—125° (P., S.), 125° (V.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroin, leicht in Äther, Aceton, Chloroform (P., S.).

13. ***9.10-Dioxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon, Hydrophenanthrenchinon*** $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot OH \\ C_6H_4\cdot C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon beim Stehen der Lösung in feuchtem Äther an der Sonne (neben Acetaldehyd) (KLINGER, *B.* 19, 1870), beim

Einleiten von H_2S in eine heiße alkoh. Suspension der fein zerriebenen Verbindung (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3124), beim Einleiten von SO_2 in eine warme alkoh. Lösung (GRAEBE, *A.* **167**, 147), durch Eintragen von Zinkstaub in die wäßr. Lösung der Disulfitverbindung (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904** II, 167), durch Erwärmen einer alkoh. Suspension mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazinacetat (J. SCH., KÄ.). Beim Erhitzen von 9-Oxy-10-amino-phenanthren in alkal. Lösung im Wasserstoffstrom oder in verd. essigsaurer Lösung unter Luftabschluß (PSCHORR, *B.* **35**, 2736). Beim Behandeln von Diphensäuredichlorid $C_{12}H_8(COCl)_2$ in äther. Lösung mit Zink und Salzsäure (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 268). — Farblose Nadeln. Sintert von 130° ab, schmilzt bei 147—148° (J. SCH., KÄ.; vgl. auch WERNER, *B.* **37**, 3085); F: 146° (KN.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1604,3 Cal., bei konstantem Volum: 1603,5 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 563). — Ist in trocknem Zustande ziemlich beständig, oxydiert sich aber in Lösungen an der Luft ziemlich rasch, indem zuerst braunschwarzes, krystallinisches Phenanthrenchinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht (G.). Bei der Luftoxydation in alkal. Lösung zu Phenanthrenchinon wird die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffes zu H_2O_2 aktiviert (MANCHOT, *C.* **1900** I, 132). Beim Einleiten von NH_3 in eine 120—130° warme Cumollösung von Hydrophenanthrenchinon bildet sich Phenanthroxazin $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Syst. No. 4210) neben Phenanthrazin $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Syst. No. 3499) (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 538).

Monoäthyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, und ihr Acetat s. bei Phenanthrenchinon, Syst. No. 680.

Monoacetat $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_8(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von direktem Sonnenlicht auf ein Gemisch von 10 g Phenanthrenchinon und 50 ccm Acetaldehyd (KLINGER, *A.* **249**, 138). Bei 4-stdg. Kochen von 100 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm Eisessig, 25 g rotem Phosphor und 2,5 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 771). — Nadeln. F: 168—170° (KLINGER). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in den heißen Lösungsmitteln und besonders in Chloroform, unlöslich in Wasser (KLINGER). — Liefert bei der Destillation Bis-diphenylen-furan $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C — C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Syst. No. 2377) und eine Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot CO \quad CO\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Syst. No. 790).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrophenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* **167**, 149) oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SCHARWIN, *B.* **38**, 1270). — Tafeln (aus Benzol). F: 202° (G.). Sublimiert schwer (G.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol (G.). — Wird von kochendem Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon (G.).

Monoisovalerianat $C_{19}H_{18}O_3 = C_{14}H_8(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 5 g Phenanthrenchinon und 10 g Isovaleraldehyd im direkten Sonnenlicht (KLINGER, *A.* **249**, 142). — Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 140° gelb, schmilzt bei 149°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2-Brom-9.10-diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{13}O_4Br = C_{14}H_7Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 2-Brom-phenanthrenchinon in Benzol mit freiem Phenylhydrazin, gibt nach beendigter Stickstoffentwicklung Essigsäureanhydrid hinzu und kocht weitere 2 Stunden (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3561). — Nadelbüschel (aus Eisessig). F: 178—179°.

2-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren $C_{14}H_9O_4N = C_{14}H_7(NO_2)(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion des 2-Nitro-phenanthrenchinons mit Phenylhydrazin (J. SCH., AUSTIN, *B.* **36**, 3732). — Gelbbraune Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich und schmilzt bei ca. 220°. Löst sich in verd. Natronlauge braunviolett, in konz. Schwefelsäure rotviolett.

Diacetat $C_{18}H_{13}O_6N = C_{14}H_7(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren und Essigsäureanhydrid (J. SCH., AU., *B.* **36**, 3732). — Hellgelbe Nadeln. Erweicht bei 250°; F: 258°.

3-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren $C_{14}H_9O_4N = C_{14}H_7(NO_2)(OH)_2$. *B.* Durch Behandlung von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit H_2S in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3125). Durch Einw. wasserhaltiger Solvenzien auf das salzsaure Salz des 3-Nitro-9(10)-oxy-10(9)-amino-phenanthrens (J. SCH., *B.* **35**, 3132). — Rostrote, blau schimmernde Nadeln (aus 60%iger Essigsäure). F: 222—223° (J. SCH., K.). Leicht löslich in Äther, Alkoholen, Eisessig, schwerer in Benzol; fast unlöslich in Ligroin (J. SCH., K.). — Die indigoblaue alkal.

Lösung absorbiert Sauerstoff (J. SCH., K.). Reduziert Silbernitrat zu Metall, Ferrichlorid zu Ferrochlorid (J. SCH., K.). Da das 3-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren in hydroxydfreien Alkalicarbonaten völlig unlöslich ist, aber schon bei Gegenwart geringer Mengen Hydroxyd eine blaue Färbung gibt, kann es zum Nachweis von Ätznatron in der Soda benutzt werden (J. SCH., K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot, wird nach Zusatz von Wasser hellgelb, beim Neutralisieren farblos (J. SCH., K.).

Monoacetat $C_{16}H_{11}O_5N = C_{14}H_7(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (J. SCH., K., *B.* **35**, 3126). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 234—235° (Zers.). Die Lösung in Natronlauge ist tiefrot und wird nach einiger Zeit blau. — Konz. Salpetersäure oxydiert zu 3-Nitrophenanthrenchinon.

4-Nitro-9.10-diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{13}O_6N = C_{14}H_7(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* 4-Nitro-phenanthrenchinon wird in Benzollösung mit Phenylhydrazin erwärmt und nach beendigter Stickstoffentwicklung mit Essigsäureanhydrid 30 Minuten gekocht (J. SCH., K., *B.* **36**, 3737). — Nadeln (aus 60%iger Essigsäure). F: 222—223° (Zers.).

2.7-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren $C_{14}H_8O_6N_2 = C_{14}H_6(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mit H_2S in Alkohol oder mit Phenylhydrazin (J. SCH., K., *B.* **35**, 3126; **36**, 3741). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 274° (Zers.). Die grüne Lösung in verd. Natronlauge wird bei längerem Schütteln oder Kochen braungelb.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_8N_2 = C_{14}H_6(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 2.7-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthrens mit der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid (J. SCH., K., *B.* **35**, 3127). — Hellgelbe Nadeln. F: 285° (Gasentwicklung).

4.5-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren $C_{14}H_8O_6N_2 = C_{14}H_6(NO_2)_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3745. *B.* Durch Reduktion des 4.5-Dinitro-phenanthrenchinons mit H_2S oder Phenylhydrazin in Alkohol (J. SCH., K., *B.* **35**, 3128). — Hellrote Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 201°. Löslich in Alkoholen, Eisessig, schwerer in Äther, Benzol, unlöslich in CS_2, Ligroin. Die dunkelgrüne Lösung in Natronlauge ist gegen Sauerstoff ziemlich beständig.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_8N_2 = C_{14}H_6(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (J. SCH., K., *B.* **35**, 3128). — Nadeln. F: 258°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***3.10-Dioxy-1-methyl-anthracen, 2-Oxy-4-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Oxy-10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-4-methyl-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$, Syst. No. 753.

Diacetat $C_{19}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.10-Dioxy-1-methyl-anthracen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2795). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol). F: 172—173°.

2. ***9.10-Dioxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthrahydrochinon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$.

Diacetat $C_{19}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* **21**, 1172). — Blättchen. F: 217°.

3. ***5.6-Dioxy-1-methyl-phenanthren*** $C_{15}H_{12}O_2$ = [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit CH_3, OH OH].

Dimethyläther $C_{17}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation der 5.6-Dimethoxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) unter 160 mm Druck (PSCHORR, *B.* **39**, 3110). — Stäbchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 68°. Leicht löslich in Äther, Aceton Benzol, Chloroform. — Beständig gegen $KMnO_4$.

4. ***5.6-Dioxy-3-methyl-phenanthren*** $C_{15}H_{12}O_2$ = [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit CH_3, OH OH].

Dimethyläther $C_{17}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) im Vakuum (PSCHORR, *B.* **39**, 3114). — Wetzsteinförmige Blättchen (aus wenig Methylalkohol). F: 70—72°. — **Verbindung mit Pikrinsäure** $C_{17}H_{16}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Spieße (aus Alkohol). F: 118—119°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***α.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ-butadien*** $C_{16}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dimethyläther $C_{18}H_{18}O_2 = [-CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht neben β-Anisalpropionsäure (Syst. No. 1082) und α.β-Dianisal-propionsäure (Syst. No. 1121) beim Erhitzen von Anisaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (FITTIG, POLITIS, *A.* **255**, 293, 307). Beim Glühen von α.β-Dianisal-propionsäure mit Kalk (F., P.). — Violett fluorescierende Krystalle (aus Benzol). Besitzt eine anisotrop-flüssige Phase; schmilzt bei 225° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 238° klar wird (F., P.; ROTARSKI, *B.* **41**, 1994). Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Eisessig, Chloroform und Benzol in der Wärme (F., P.). — Gibt beim Kochen mit Permanganatlösung Anissäure (F., P.).

2. ***α.δ-Dioxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α.β-Dibenzoyl-äthan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 677a.

β-Halogen-α.δ-dioxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien $C_{16}H_{13}O_2Hlg = C_6H_5 \cdot C(OH):CHlg \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α-Halogen-α.β-dibenzoyl-äthan („γ-Halogendiphenacyl") $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHHlg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 677a.

β.γ-Dibrom-α.δ-dioxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):CBr \cdot CBr:C(OH) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α.β-Dibrom-α.β-dibenzoyl-äthan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, Syst. No. 677a.

3. Derivate des ***5.6-Dioxy-1-äthyl-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. Formel I, ***oder***

I. $CH_3 \cdot CH_2$ … OH OH II. $CH_2:CH$ … $CH_2 \cdot CH_2$ … OH OH

des ***5.6-Dioxy-1-vinyl-phenanthren-dihydrids-(9.10)*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. Formel II. Zur Stellung der Seitenkette vgl. PSCHORR, *B.* **40**, 1991.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2Br_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_{14}H_5Br_2(O \cdot CH_3)_2$ oder $CH_2:CH \cdot C_{14}H_5Br_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Brom auf in Chloroform gelöstes 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* **35**, 4391). — Nadeln. F: 145—147° (korr.) (Zers.) (P., J., F.). Nicht unzersetzt umkrystallisierbar (P., J., F.). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig x.x.x-Tribrom-5.6-dimethoxy-1-vinyl-phenanthren (P., J., F.).

Verbindung $C_{18}H_{13}O_2Br_5 = C_{14}H_7Br_5(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-5.6-dimethoxy-1-vinyl-phenanthren durch Behandeln mit Brom in Chloroform (PSCHORR, *B.* **39**, 3127). — Stäbchen (aus Chloroform durch Petroläther). F: 153—154° (korr.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren. Bildet beim Erhitzen mit Eisessig das x.x.x-Tribrom-5.6-dimethoxy-1-vinyl-phenanthren zurück.

4. α.ε-Bis-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α.γ-Bis-[4-oxy-benzyliden]-propan, α.γ-Bis-[4-oxy-benzal]-propan $C_{17}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

γ.γ-Dichlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-pentadien, β.β-Dichlor-α.γ-dianisal-propan, „Ketochlorid des Dianisalacetons"[1] $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CCl_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Dianisalaceton und Oxalylchlorid in absol. Äther (STAUDINGER, *B.* **42**, 3974). — Weiße Krystalle. F: 86—87°; leicht löslich in Benzol, Äther, CS_2, sehr wenig in Petroläther (STA.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: STRAUS, HUSSY, *B.* **42**, 2173. — Färbt sich an feuchter Luft in Lösungen blauviolett (STA.). Verhalten bei der Umsetzung mit Wasser: STR., H. — $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + PCl_5 + C_6H_6$. *B.* Man fügt zu einer kalten Lösung von PCl_5 in Benzol eine Lösung von Dianisalaceton in Chloroform

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Verbindung von STRAUS (*A.* **393**, 238) als $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ erkannt worden.

(STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 3003). — Grüne Blättchen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die Lösung in Eisessig ist zunächst blau, wird aber bald violett.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***γ.δ-Dioxy-α.ζ-diphenyl-α.ε-hexadien, α.α'-Distyryl-äthylenglykol, Hydrocinnamoin*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 2 bis 2½-stdg. Kochen von Zimtaldehyd mit verkupfertem Zinkstaub in 33%igem Alkohol (THIELE, *B.* **32**, 1296). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153—154°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Kochen mit PbO_2 und Wasser Zimtaldehyd und Zimtsäure.

Diacetat $C_{22}H_{22}O_4 = [-CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Hydrocinnamoin und Acetylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (THIELE, *B.* **32**, 1296). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol.

2. ***x.x-Dioxy-ω.ω-diphenyl-fulven-tetrahydrid*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_{18}H_{16}(OH)_2$.

x.x-Dibrom-x.x-diacetoxy-ω.ω-diphenyl-fulven-tetrahydrid $C_{22}H_{20}O_4Br_2 = C_{18}H_{14}Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω.ω-Diphenyl-fulven-tetrabromid (Bd. V, S. 682) beim Eintragen in eine siedende Lösung von Kaliumacetat in Eisessig (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 15). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. ***9.10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren oder 9.10-Dioxy-2-methyl-8-isopropyl-phenanthren, Dioxyreten, Retenhydrochinon*** $C_{18}H_{18}O_2$ =

[Strukturformeln: HO OH, CH_3, $(CH_3)_2CH \cdot$ — oder — HO OH, $CH(CH_3)_2$, $CH_3 \cdot$]

Zur Konstitution vgl. Bd. I, S. 683 Anm. — *B.* Eine Lösung von 0,5 g Retenchinon in 60 ccm Alkohol wird mit einer gesättigten wäßr. Lösung von SO_2 einige Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 60—70° erwärmt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 125). Aus Retenchinon durch Eintragen von Zinkstaub in die wäßr. Lösung der Natriumdisulfitverbindung (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904 II**, 167). — Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien (B., H.). — Oxydiert sich beim Erwärmen zu Retenchinon, desgl. beim Liegen an der Luft, bei der Einw. von Ferrichlorid, sowie von Salpetersäure (B., H.). Bleibt Retenhydrochinon unter Wasser stehen, so geht es zunächst in tabakbraunes Retenchinhydron über, das von Alkalien nicht gelöst, aber chromgrün gefärbt wird und sich bald in Retenchinon verwandelt.

Diacetat $C_{22}H_{22}O_4 = C_{18}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. F: 170—171° (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904 II**, 167).

6. 9.10-Dioxy-9.10-isoamylen-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{19}H_{20}O_2$ =

[Strukturformel: C_6H_4-Ringe verbunden über C(OH), C_5H_{10}, C(OH)]

Diphenyläther $C_{31}H_{28}O_2 = C_{19}H_{18}(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 10-Chlor-10-isoamyl-anthron-(9) $C_6H_4 <^{CCl(C_5H_{11})}_{CO} > C_6H_4$ mit 2 Mol.-Gew. Phenol in Benzol (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2869). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67—71°; leicht löslich (J.). — Heiße konz. Schwefelsäure erzeugt eine Verbindung $C_{18}H_{14}O$ oder $C_{18}H_{12}O$ (s. bei Isoamyloxanthranol, Syst. No. 753) (LIEBERMANN, ROKA, *B.* **41**, 1424).

7. 1.5-Dimethyl-3-phenyl-2-[α-oxy-benzyl]-cyclohexen-(4)-ol-(3) $C_{21}H_{24}O_2$

$= H_2C <^{C(CH_3) = CH}_{CH(CH_3) \cdot CH} > C(OH) \cdot C_6H_5$, $CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, wenn 1.5-Dimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-on-(3) (Syst. No. 649) mit überschüssigem äther. Phenylmagnesiumbromid gekocht wird, bis die anfängliche Färbung wieder vollkommen verschwunden ist (KOHLER, *Am.* **37**, 383). — Tafeln (aus Äther). F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

8. αα'-Dioxy-α.α'-dicyclobutyl-dibenzyl, αβ-Dioxy-αβ-dicyclobutyl-αβ-diphenyl-äthan, α.α'-Dicyclobutyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol $C_{22}H_{26}O_2$ =

$H_2C <^{CH_2}_{CH_2} > CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH <^{CH_2}_{CH_2} > CH_2$. *B.* Entsteht neben

Cyclobutyl-phenyl-carbinol aus Cyclobutyl-phenyl-keton durch Einw. von Natrium in feuchtem Äther (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 66). — Nadeln (aus Eisessig). F: 153—154°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, mäßig in kochendem Alkohol.

9. **Pinakon** $C_{54}H_{90}O_2 = \left[(CH_3)_2(CH_2:CH)C_{20}H_{31}\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(OH)-\right]_2$ (?) aus Cholestenon s. bei Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus $\alpha.\gamma$-Diphenyl-acetessigester durch etwa 10-stdg. Stehenlassen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (VOLHARD, *A.* **296**, 16). Aus 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin durch 18-stdg. Erhitzen mit $10^0/_0$iger Salzsäure auf 180° (LEES, THORPE, *Soc.* **91**, 1302). — Platten (aus verd. Alkohol); Täfelchen (aus Chloroform). F: 165—166° (V.). Löslich in Alkali (V.). — Färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rosarot (V.). Durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht zunächst die Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$ (s. u.), dann Phenyl-oxynaphthochinon (Syst. No. 782), durch Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht eine rotbraune, bei 278—280° schmelzende Verbindung (V.).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$. *B.* Aus 1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin durch Einleiten von Luft in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung (VOLHARD, *A.* **296**, 30). — Granatrote, in Wasser fast schwarz aussehende Kryställchen. F: 171,5—172,5°. — $Ag_2C_{32}H_{20}O_5$. Tief blaurote Masse. Löslich in Alkohol und Wasser.

1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (VOLHARD, *A.* **296**, 17). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137,5°.

2. ***1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) mit einer mäßig konz. Lösung von $SnCl_2$ oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 31). — Nadeln oder Blätter. F: 92—93°. — Oxydiert sich in feuchtem Zustande rasch an der Luft.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin mit Essigsäureanhydrid (Z., B., *A.* **226**, 31). — Gelbliche, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). F: 151,5—152,5°.

3. ***5.6-Dioxy-1-vinyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O_2$ = [Strukturformel: Phenanthren mit $CH_2:CH$ in 1, OH OH in 5, 6].

Dimethyläther $C_{18}H_{16}O_2 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, *B.* **40**, 1992. — *B.* Durch Kochen von Dimethylapomorphimethin-jodmethylat (d. i. das Jodmethylat des 5.6-Dimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthrens) (Syst. No. 1869), mit Kalilauge, neben Trimethylamin (P., JAECKEL, FECHT, *B.* **35**, 4391). — Tafeln. F: 80° (korr.); löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (P., J., F.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 5.6-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) und 5.6-Dimethoxy-1-[$\alpha.\beta$-dioxy-äthyl]-phenanthren (P., J., F.; P., *B.* **39**, 3126). Läßt sich mit Natriumamalgam nicht reduzieren (P., *B.* **39**, 3126). Liefert bei der Zinkstaubdestillation α- und β-Äthyl-phenanthren (P., *B.* **39**, 3127). — Verbindung mit Pikrinsäure. Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (korr.) (P., J., F.).

x.x.x-Tribrom-5.6-dimethoxy-1-vinyl-phenanthren $C_{18}H_{13}O_2Br_3 = C_{16}H_7Br_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen der aus 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren und Brom entstehenden Verbindung $C_{18}H_{14}O_2Br_4$ (S. 1038) mit Eisessig (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* **35**, 4392). — Blättchen. F: 158—159° (korr.) (P., J., F.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwer in Eisessig, Alkohol, kaum in Ligroin (P., J., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren (P., *B.* **39**, 3127). Bildet beim Behandeln mit Brom in Chloroform ein Additionsprodukt $C_{18}H_{13}O_2Br_5$ (s. S. 1038) (P.).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. *2-Oxy-1-[4-oxy-benzyl]-naphthalin* $C_{17}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Oxy-1-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-naphthalin $C_{17}H_{12}O_2Br_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und β-Naphthol (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3307). — Rötliche Krystalle (aus Toluol). F: 168—169°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

Diacetat $C_{21}H_{16}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-1-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-naphthalin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin.

2. *2-Oxy-1-[α-oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol* $C_{17}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

2-Methoxy-1-[α-oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{18}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumjodid und Benzaldehyd (BAUER, *B.* **42**, 2589). — Nadeln. F: 237°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Dioxy-pyren, Pyrenhydrochinon $C_{16}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *A.* **351**, 229. — *B.* Beim Kochen von 5,5 g Pyrenchinon (Syst. No. 683) mit 11 g Zinkstaub und 40 g Ammoniak, verdünnt mit dem 5-fachen Volumen Wasser (GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 320). — Hellgelbe krystallinische Masse (aus Alkohol + Wasser). Geht sehr leicht in Pyrenchinon über, schon beim Schütteln der Lösungen mit Luft.

Diacetat $C_{20}H_{14}O_4 = C_{16}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pyrenhydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (G., *M.* **4**, 322). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2$.

1. *2.5-Dioxy-1.3-diphenyl-benzol, 2.6-Diphenyl-hydrochinon* $C_{18}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (BORSCHE, *B.* **32**, 2939; *A.* **312**, 230). — Farblose Nadeln. F: 177—178° (B.), 179° bis 180° (korr.) (HILL, *B.* **33**, 1241; *Am.* **24**, 9). Im luftverdünnten Raum unzersetzt destillierbar (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (H.).

2. *2.5-Dioxy-1.4-diphenyl-benzol, 2.5-Diphenyl-hydrochinon* $C_{18}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Diphenyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (H. MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2131). — Farblose Würfel (aus verd. Alkohol). F: 218—219°. — Liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ zunächst ein schwarzgrünes Chinhydron, dann 2.5-Diphenyl-benzochinon-(1.4).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. *2.5-Dioxy-triphenylmethan, 2.5-Dioxy-tritan, 2-Benzhydryl-hydrochinon* $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit $ZnCl_2$ und Alkohol, oder durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoh. Lösung, oder durch 3-stdg. Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 2703; *A.* **344**, 64). Beim Kochen der absol.-alkoh. Lösung des α-Chlor-2.5-dimethoxy-tritans (K., G., *B.* **38**, 2704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Aus der konz. überkalteten alkoh. Lösung krystallisiert eine zweite Modifikation in Blättchen, die bei 84° schmelzen, dann fest werden und bei 104° wiederum schmelzen. Wird von konz. Schwefelsäure gelb gefärbt.

α-Chlor-2.5-dimethoxy-tritan, 2.5-Dimethoxy-tritylchlorid $C_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die mit entwässertem Na_2SO_4 versetzte Benzollösung des 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinols (K., G., *B.* **38**, 2704). — Nadeln (aus Eisessig). F: 98°. — Gibt beim Kochen der absol.-alkoh. Lösung 2.5-Dimethoxy-triphenylmethan.

2. ***2.2'-Dioxy-triphenylmethan, 2.2'-Dioxy-tritan*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

Dimethyläther $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-triphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, *A.* **354**, 181). — Prismen (aus Alkohol). F: 106°. Riecht guajacolartig.

3. ***3.4-Dioxy-triphenylmethan, 3.4-Dioxy-tritan, 4-Benzhydryl-brenzcatechin*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit Zink und Eisessig (SACHS, THONET, *B.* **37**, 3333). Durch sukzessive Reduktion und Methylierung von 3.4-Dioxy-triphenylcarbinol (S., TH.). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 110,5°. Leicht löslich.

α-Chlor-3.4-dimethoxy-tritan, 3.4-Dimethoxy-tritylchlorid $C_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von HCl in die Chloroformlösung von 3.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol (S., TH., *B.* **37**, 3333). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 148,5°. — Spaltet bei langsamem Erhitzen bei 140° Methylchlorid ab unter Übergang in ein braunrotes Produkt.

4. ***3.5-Dioxy-triphenylmethan, 3.5-Dioxy-tritan, 5-Benzhydryl-resorcin*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Bis-[5-oxy-3-benzhydryl-phenyl]-äther, 5.5'-Dioxy-3.3'-dibenzhydryl-diphenyläther $C_{38}H_{30}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch allmähliches Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes der 3.5-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure auf 300°, Lösen des in Wasser unlöslichen Produktes in Alkohol und Zersetzung mit Säure (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 164). — Löslich in Alkohol mit braunroter Farbe und schwach grüner Fluorescenz, die mit Alkalien lebhaft und leuchtend, mit Wasser blau wird.

5. ***4.4'-Dioxy-triphenylmethan, 4.4'-Dioxy-tritan*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von 4.4'-Dioxy-triphenylcarbinol mit Zink und Salzsäure (DOEBNER, *A.* **217**, 230). Durch Behandeln von 4.4'-Diamino-tritan in verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ und Kochen der Diazoniumlösung (O. FISCHER, *A.* **206**, 153). Ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd mit 36 g Phenol wird unter guter Kühlung langsam mit 8 ccm Schwefelsäure (4 Tle. H_2SO_4 + 1 Tl. Wasser) versetzt und geschüttelt (RUSSANOW, *B.* **22**, 1944; ZINCKE, *A.* **363**, 268). Aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Phenol (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1216). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 161° (D.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (D.; R.). — Wird von Kaliumchromat in essigsaurer Lösung (sehr unvollständig) in 4.4'-Dioxy-triphenylcarbinol zurückverwandelt (D.). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Tritan (MICHAEL, *J. pr.* [2] **57**, 334). Liefert in Chloroform mit der berechneten Menge Brom unter gelindem Erwärmen 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritan (Z.). Mit überschüssigem Brom in Eisessig bildet sich das Dibromid des 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-tritans $C_{19}H_{11}O_2Br_7$ (S. 1043) (Z.).

Dimethyläther $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen eines Gemisches von 100 g konz. Schwefelsäure mit 20 g Eisessig in eine auf 0° erhaltene Mischung von 10 g Anisol, 5 g Benzaldehyd und 15 g Eisessig (FEUERSTEIN, LIPP, *B.* **35**, 3253; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1200). Aus 4.4'-Dioxy-tritan durch Methylierung (F., L.). Durch Reduktion des 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinols (B., V., *B.* **36**, 2788). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol); Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 100—101° (F., L.), 100—100,5° (B., V., *B.* **35**, 1200). Schwer löslich in kaltem Alkohol (F., L.). In konz. Schwefelsäure orangegelb löslich (F., L.).

Diacetat $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-tritan durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RUSSANOW, *B.* **22**, 1945). Aus 4.4'-Diacetoxy-triphenylcarbinol durch Zinkstaub in Essigsäure (HERZIG, WENGGRAF, *M.* **22**, 607). — Täfelchen (aus wäßr. Aceton). F: 109—110° (R.), 108—110° (H., W.).

α-Chlor-4.4'-dimethoxy-tritan, 4.4'-Dimethoxy-tritylchlorid $C_{21}H_{19}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine äther. Lösung des 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinols (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2787). — Nädelchen (aus Äther). F: 114—115° (Gasentwicklung) (B., V.). Färbt sich an der Luft rötlich (B., V.). Verhalten bei der Umsetzung mit Wasser: STRAUS, HUSSY, *B.* **42**, 2171. Vereinigt sich mit Metallchloriden zu aus Nitrobenzol und Äther umkrystallisierbaren Doppelsalzen (B., V.). — Mit benzolsulfinsaurem Natrium entsteht 4.4'-Dimethoxy-α-phenylsulfon-tritan (B., V.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht unter Luftzutritt 4.4'-Dimethoxy-α-benzolazo-tritan (B., V.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritan $C_{19}H_{12}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-tritan mit der berechneten Menge Brom unter gelindem Erwärmen (ZINCKE, *A.* **363**, 268). Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 756) bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (Z.). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 160—161°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig. Farblos und unzersetzt löslich in Alkali, tiefrot in konz. Schwefelsäure. — Gibt in Eisessig mit überschüssigem $NaNO_2$ 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxytritan. Beim Stehen mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig entsteht 2.6-Dibrom-4-nitrophenol.

$$HO-C_6H_2Br_2-C(C_6H_5):C_6H_2Br_2=O$$

Diacetat $C_{23}H_{16}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **363**, 269). — Weiße Blättchen (aus Essigsäure). F: 165°.

a-**Chlor-3.5.3'.5'-tetrabrom-4.4'-dioxy-tritan, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritylchlorid** $C_{19}H_{11}O_2ClBr_4 = C_6H_5 \cdot CCl(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson (Syst. No. 756) mit Chlorwasserstoff-Eisessig (ZINCKE, *A.* **363**, 275). — Weiße Nadeln. Leicht zersetzlich.

3.5.3'.5'.a-Pentabrom-4.4'-dioxy-tritan, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritylbromid $C_{19}H_{11}O_2Br_5 = C_6H_5 \cdot CBr(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus dem Dibromid des 3.5.3'.5'.*a*-Pentabrom-4.4'-dioxy-tritans beim Anreiben mit wenig Aceton (ZINCKE, *A.* **363**, 274). Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson (Syst. No. 756) beim Stehen mit Bromwasserstoff-Eisessig (Z.). — Weiße Nadeln. Verliert sehr leicht HBr.

Dibromid $C_{19}H_{11}O_2Br_7$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-tritan in 10 Tln. Eisessig mit überschüssigem Brom unter schließlichem Erwärmen (Z., *A.* **363**, 270). — Dunkelrote grünglänzende Krystalle. — Gibt beim Kochen mit Aceton 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson.

3''-Nitro-4.4'-dioxy-tritan $C_{19}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) in ein zusammengeschmolzenes Gemisch aus 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phenol (DE VARDA, ZENONI, *G.* **21** I, 175). — Amorph. F: 59—60°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3.3' (?)-Dinitro-4.4'-dioxy-tritan $C_{19}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(NO_2) \cdot OH]_2$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3 g 4.4'-Dioxy-tritan in 15 g Eisessig mit einem Gemisch von 3 g Salpetersäure (D: 1,5) und 3 g Eisessig (RUSSANOW, *B.* **22**, 1946). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-tritan $C_{19}H_{12}O_6N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritan in Eisessig mit überschüssigem $NaNO_2$ (ZINCKE, *A.* **363**, 270). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 161°.

6. ***2.a-Dioxy-triphenylmethan, 2.a-Dioxy-tritan, Diphenyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 2-Oxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4(COCl)^1(O \cdot POCl_2)^2$ (Syst. No. 1062) durch Behandeln mit Benzol und $AlCl_3$ und Verseifen des bei 224° schmelzenden Reaktionsproduktes $C_{19}H_{15}O_4P$ mit 20%iger Natronlauge bei 150—160° (O. SCHMIDT, Diss. [Heidelberg 1898], S. 16). Aus Salicylsäuremethylester und 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (BAEYER, *A.* **354**, 167). — Rechteckige Tafeln und Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 140,5° (B.), 142° (SCH.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, Benzol (SCH.) und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin (B.). Farblos löslich in Alkalien (B.). Die Lösung in Eisessig gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die mit Wasser verschwindet (B.). — $NaC_{19}H_{15}O_2$. Krystalle. Schwer löslich (SCH.; B.).

a-**Oxy-2-methoxy-tritan, 2-Methoxy-tritanol** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Methoxy-benzoesäure-methylester und Phenylmagnesiumbromid (BAEYER, *A.* **354**, 168). Aus 2-Methoxy-triphenylmethan-*a*-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure oder besser durch Kochen mit Eisessig und Bleisuperoxyd (v. LIEBIG, KEIM, *J. pr.* [2] **76**, 276. 368; v. L., *A.* **360**, 213). — Tafeln (aus Alkohol). F: 134° (v. L.), 128—129° (B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (v. L.). Färbt sich mit Eisessig in der Wärme gelb (B.). Die alkoh. Lösung gibt mit konz. Salzsäure Violettfärbung (v. L.). Gibt mit Eisessig + Schwefelsäure kirschrote Färbung (B.).

a-**Oxy-2-phenoxy-tritan, 2-Phenoxy-tritanol** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Phenoxy-benzoesäure-methylester und Phenylmagnesiumbromid (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2368). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich in siedendem Ligroin. — Beim Erwärmen mit Eisessig Schwefelsäure bildet sich 9.9-Diphenyl-xanthen. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

α-Oxy-2-phenylsulfon-tritan, 2-Phenylsulfon-tritanol $C_{25}H_{20}O_3S = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf das bei 79° schmelzende Dichlorid der o-Sulfo-benzoesäure (Syst. No. 1585) (COBB, *Am.* **35**, 504). Aus 2-Benzoyl-diphenylsulfon (Syst. No. 752) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (C.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184°.

7. ***3.α-Dioxy-triphenylmethan, 3.α-Dioxy-tritan, Diphenyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, 3-Oxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus m-Oxybenzoesäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BAEYER, *A.* **354**, 170). — Säulen (aus Benzol + Ligroin). F: 147—148°. Löslich in Eisessig-Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die schnell verschwindet.

α-Oxy-3-methoxy-tritan, 3-Methoxy-tritanol $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Methoxy-benzoesäure-methylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (BAEYER, *A.* **354**, 171). — Krystalle (aus Äther). F: 88°.

8. ***4.α-Dioxy-triphenylmethan, 4.α-Dioxy-tritan, Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4-Oxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1 g 4-Oxy-triphenylmethan-α-carbonsäure durch Lösen in 10 ccm konz. Schwefelsäure, unter Entwicklung von Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 3073; **36**, 3571). Das Rohprodukt wird am besten in Form der Acetylverbindung gereinigt (BI., H., *B.* **35**, 3134). Aus Fuchson $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ durch Lösen in Alkohol, Zufügen der berechneten Menge n-Kalilauge und Aufkochen, durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit 70%iger Essigsäure oder durch Schütteln mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung (BI., H., *B.* **36**, 2337). Durch Kochen von 4-Methoxy-tritanol mit Eisessig und verd. Schwefelsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2791).

4-Oxy-tritanol existiert in zwei Formen. Die eine Form schmilzt bei 143—144° (BA., V.), die andere bei ca. 165° (AUWERS, SCHRÖTER, *B.* **36**, 3248). Durch Lösen von 4-Oxy-tritanol in Alkali und Fällen mit CO_2 erhält man die bei ca. 165° schmelzende Verbindung; durch Krystallisation aus wasserhaltigen Mitteln kann letztere in die bei ca. 140° schmelzende Verbindung übergeführt werden; umgekehrt kann letztere durch wiederholte Krystallisation aus wasserfreien Krystallisationsmitteln in die bei 165° schmelzende Verbindung verwandelt werden (A., SCH.). Die bei ca. 140° schmelzende Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, schwerer in Chloroform, siedendem Benzol (BI., H., *B.* **34**, 3074). Die Löslichkeitsverhältnisse der bei ca. 165° schmelzenden Verbindung sind ähnlich denen der bei 140° schmelzenden Verbindung (A., SCH.). Die bei ca. 165° schmelzende Verbindung färbt sich beim Erhitzen auf 100° nur wenig und bleibt alkalilöslich (A., SCH.). Die bei ca. 140° schmelzende Verbindung verliert bei 90° $^1/_2$ Mol. Wasser, indem sie in eine Doppelverbindung gleichmolekularer Mengen von Fuchson und 4-Oxy-tritanol (Syst. No. 657) übergeht (BA., V.; BI., H., *B.* **36**, 3568), färbt sich bei 100° leuchtend gelb und wird alkaliunlöslich (A., SCH.), indem sie sich schließlich völlig — bei 150° (BA., V.) bezw. 200° (A., SCH.) — in Fuchson verwandelt (vgl. auch BI., H., *B.* **36**, 3569). Nach A., SCH. ist die bei ca. 140° schmelzende Verbindung als ein Hydrat des 4-Oxy-tritanols, $C_{19}H_{16}O_2 + ^1/_2H_2O$, aufzufassen, die bei ca. 165° schmelzende als das wasserfreie Carbinol. Nach BI., H. (*B.* **36**, 3568) dagegen scheint die bei ca. 140° schmelzende Verbindung kein Hydrat zu sein, sondern ist vielleicht als die chinoide Form $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot HC<\substack{CH=CH\\CH=CH}>CO$ anzusehen, während die bei ca. 165° schmelzende Verbindung als Carbinolform $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ aufzufassen wäre[1]).

4-Oxy-tritanol wird von Zink und Eisessig zu 4-Oxy-tritan reduziert (BI., H., *B.* **35**, 3137). Wird von Brom in Eisessig in 3.5-Dibrom-fuchson $(C_6H_5)_2C:C_6H_2Br_2:O$ übergeführt (A., SCH.). Färbt Wolle und Seide nicht an (BI., H., *B.* **36**, 2338).

$NaC_{19}H_{15}O_2$. Farblose Blättchen (BI., H., *B.* **35**, 3134).

Anhydro-4-oxy-tritanol, Fuchson $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ s. Syst. No. 657.

α-Oxy-4-methoxy-tritan, 4-Methoxy-tritanol $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäuremethylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3027). Aus α-Chlor-4-methoxy-tritan durch Behandlung mit Kaliumacetat in Eisessig (BA., V., *B.* **36**, 2790). Aus 4.α-Dimethoxy-tritan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **35**, 3137; **36**, 2334). — Prismen (aus Äther + Ligroin

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeit kommt GOMBERG (*Am. Soc.* **35**, 1035) bezüglich der bei ca. 165° schmelzenden Verbindung zu der gleichen Auffassung wie BI., H. (*B.* **36**, 3568), während er die bei ca. 140° schmelzende Verbindung für die chinoide Form $(C_6H_5)_2C:C<\substack{CH=CH\\CH=CH}>C<\substack{OH\\OH}$ hält (vgl. G., VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1577).

oder aus Eisessig + Wasser). F: 84° (Bi., H., *B.* **35**, 3137). Löslich, außer in Ligroin (Ba., V., *B.* **35**, 3027). Die Eisessiglösung färbt sich beim Erwärmen orange (Ba., V., *B.* **35**, 3027). — Wird von Zinkstaub in Eisessig zu 4-Methoxy-tritan reduziert (Ba., V., *B.* **36**, 2790). Durch Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig und längeres Stehen der Lösung an der Luft entsteht 4-Methoxy-α-benzolazo-tritan (Ba., V., *B.* **36**, 2790). — Das Perchlorat s. u.

4.α-Dimethoxy-tritan, Methyl-[4-methoxy-trityl]-äther $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.α-Dioxy-tritan, Methyljodid und Kali in Methylalkohol bei 100° (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3135). — Krystalle. F: 74°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 4-Methoxy-tritanol.

4.α-Diäthoxy-tritan, Äthyl-[4-äthoxy-trityl]-äther $C_{23}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2 g 4.α-Dioxy-tritan mit 2,3 g Äthyljodid und 1 g Kali in Alkohol auf 100° (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3134). Durch 1-stdg. Kochen einer mit HCl gesättigten alkoh. Lösung des 4-Äthoxy-tritanols (B., H.). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 87° (B., H., *B.* **35**, 3134). — Liefert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid (B., H., *B.* **35**, 3135) oder auch beim Erhitzen auf 150° (B., H., *B.* **36**, 3571) 4-Äthoxy-tritan.

α-Oxy-4-acetoxy-tritan, 4-Acetoxy-tritanol $C_{21}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der bei ca. 140° schmelzenden und aus der bei ca. 165° schmelzenden Form des 4-Oxy-tritanols durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bistrzycki, Herbst, *B.* **34**, 3076; Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3252). Aus der durch Erhitzen des bei ca. 140° schmelzenden 4-Oxy-tritanols auf 90° entstehenden Doppelverbindung von Fuchson und 4-Oxy-tritanol (Syst. No. 657), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (A., Sch.; vgl. B., H.). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 136° (B., H.), 139° (A., Sch.). Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Ligroin (B., H.).

Perchlorat des 4-Methoxy-tritanols $C_{20}H_{17}O_5Cl = C_{20}H_{17}O(ClO_4)$. Zur Konstitution vgl. im Artikel Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren. — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 192° (Gomberg, Cone, *A.* **370**, 195).

3.5-Dibrom-4.α-dioxy-tritan, 3.5-Dibrom-4-oxy-tritanol $C_{19}H_{14}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-fuchson $(C_6H_5)_2C\colon C_6H_2Br_2\colon O$ durch Verdunstenlassen der Lösungen in wäßr. Aceton oder in Essigsäure an der Luft (Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3242). Aus 3.5-Dibrom-4-acetoxy-tritanol durch Verseifen mit alkoh. Kali (A., Sch.). — Farblose Prismen und Tafeln (aus Ligroin + wenig Benzol). F: 138°. Schwer löslich in Ligroin, sehr wenig in Petroläther, sonst leicht löslich. Aus konz. alkal. Lösungen krystallisieren die Alkalisalze aus. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5-Dibrom-4-acetoxy-tritanol.

3.5-Dibrom-fuchson $C_{19}H_{12}OBr_2 = (C_6H_5)_2C\colon C_6H_2Br_2\colon O$ s. Syst. No. 657.

3.5-Dibrom-4.α-dimethoxy-tritan, Methyl-[3.5-dibrom-4-methoxy-trityl]-äther $C_{21}H_{18}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-fuchson durch Einw. von Methyljodid, Methylalkohol und KOH (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3138; vgl. Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3237). — Prismen (aus viel Methylalkohol). F: 98° (B., H.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine bei 133° schmelzende Verbindung (B., H.).

3.5-Dibrom-4.α-diäthoxy-tritan, Äthyl-[3.5-dibrom-4-äthoxy-trityl]-äther $C_{23}H_{22}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-fuchson (vgl. Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3237) durch Erhitzen mit Äthyljodid, Ätzkali und Alkohol (Bistrzycki, Herbst, *B.* **35**, 3138). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (B., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig (B., H.). — Liefert bei ¼-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5-Dibrom-4-äthoxy-tritan (B., H.).

3.5-Dibrom-α-oxy-4-acetoxy-tritan, 3.5-Dibrom-4-acetoxy-tritanol $C_{21}H_{16}O_3Br_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.5-Dibrom-fuchson mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (A., Sch., *B.* **36**, 3240; vgl. Bi., H., *B.* **34**, 3078). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-tritanol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., Sch.). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 171—172° (A., Sch.). In Aceton, Chloroform und in Benzol in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen, in Ligroin fast unlöslich (B., H.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (A., Sch.).

4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenylsulfon $C_{38}H_{30}O_4S = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dibenzhydryl-diphenylsulfon durch Behandeln mit CrO_3 (+ Eisessig) (Genvresse, *Bl.* [3] **11**, 507). — Krystalle. F: 78°. In jedem Verhältnis löslich in Benzol.

Hexanitroderivat $C_{38}H_{24}O_{16}N_6S = C_{38}H_{22}SO_2(OH)_2(NO_2)_6$. *B.* Beim Behandeln des Hexanitroderivates des 4.4'-Dibenzhydryl-diphenylsulfons (S. 713) mit CrO_3 (+ Eisessig) (Genvresse, *Bl.* [3] **11**, 508). — Ist bei 110° flüssig. Sehr leicht löslich in Eisessig.

4-Methoxy-α-phenylsulfon-tritan, Phenyl-[4-methoxy-trityl]-sulfon $C_{26}H_{22}O_3S$ = $(C_6H_5)_2C(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-4-methoxy-tritan und benzolsulfinsaurem Natrium in Äther (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2791). — Zu Drusen vereinigte Nädelchen. F: 165—166°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$.

1. ***γ.ζ-Dioxy-α.ϑ-diphenyl-α.η-octadien-δ-in*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(OH)\cdot C{:}C\cdot CH(OH)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Acetylen-bis-magnesiumbromid (JOZITSCH, Ж. **34**, 243; *Bl.* [3] **30**, 211). — F: 159—161°.

2. ***4.α'-Dioxy-α-phenyl-dibenzyl, β-Oxy-α.β-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 6,5 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g p-Desyl-phenol $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ in überschüssigem Isoamylalkohol (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 970). — Nadeln (aus Benzol). F: 161—162°.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.α'-Dioxy-α-phenyl-dibenzyl mit Essigsäureanhydrid (J., W., *Soc.* **57**, 970). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 156—157°.

3. ***α.α'-Dioxy-α-phenyl-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.α.β-triphenyl-äthan, α.α.α'-Triphenyl-äthylenglykol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylbenzoyl-carbinol bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). Aus Benzoin mit Phenylmagnesiumbromid (ACREE, *B.* **37**, 2762). Aus Mandelsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (A.). Bei der Belichtung eines Gemisches von Benzophenon und Benzylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 1577, 1953; *G.* **34** II, 133). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 168° (C., S.), 167° (A.), 164° (G.). Mäßig löslich in Äther, Alkohol, leichter in Chloroform, fast unlöslich in Wasser (A.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (A.). Gibt bei der trocknen Destillation Benzaldehyd, Benzhydrol und Dibenzhydryläther (G.). Erhält man Triphenyl-äthylenglykol längere Zeit im geschmolzenen Zustand oder digeriert man es mit alkoh. Kalilauge und Natriumacetat, so entstehen Benzaldehyd und Benzhydrol (G.). Gibt bei Einw. von HCl, HBr oder $ZnCl_2$ Phenyl-benzhydryl-keton (= Triphenyl-vinylalkohol) (Syst. No. 657), desgl. mit Zink + Essigsäure (G.), desgl. mit heißer 25%iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 31). — Färbt konz. Schwefelsäure schwach rot (A.).

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α.α'-Triphenyl-äthylenglykol mit Acetylchlorid oder durch längeres Kochen mit Eisessig (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — Krystallinisch. F: 214°.

4. ***α-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Acetophenon, mit 3 Tln. Phenol gemischt, wird mit HCl gesättigt und verschlossen 14 Tage bei 30—40° unter häufigem Schütteln stehen gelassen (ZINCKE, *A.* **363**, 275). — Weiße Nadeln (aus Benzin-Benzol). F: 187—188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 276). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179°.

α-Phenyl-α.α-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan $C_{20}H_{14}O_2Br_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_6H_2Br_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus 10 g α-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan in 50 ccm warmem Eisessig mit 25 g Brom in etwas Eisessig (ZINCKE, *A.* **363**, 276). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 194°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol und heißem Eisessig. Farblos löslich in Alkali. — Mit Salpetersäure (D: 1,5) entsteht als Endprodukt 6-Brom-2.4-dinitro-phenol.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_4Br_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Phenyl-α.α-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 277). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 96—98°.

5. ***α-Oxy-2-oxymethyl-triphenylmethan, Diphenyl-[2-oxymethyl-phenyl]-carbinol, 2-Oxymethyl-triphenylcarbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalid (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1464; *Bl.* [3] **35**, 567). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Geht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in 9-Phenylanthracen, unter dem Einfluß von HCl in Eisessiglösung in 1.1-Diphenyl-isocumaran über.

6. ***4.a-Dioxy-3-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol, 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. Existiert in einer niedrig schmelzenden Form, α-Form, der vielleicht die Konstitution $(C_6H_5)_2C(OH)\overset{H}{>}\dot{C}_6H_3(CH_3):O$ zukommt, und in einer hochschmelzenden Form, β-Form, der vielleicht die Konstitution $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ zukommt (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 3568).

Niedrigschmelzende Form, α-Form $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\overset{H}{>}C_6H_3(CH_3):O$ (?). *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan-α-carbonsäure bei 4-stdg. Stehen mit destillierter Schwefelsäure; 80% Ausbeute (B., ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3558). Durch 1/4-stdg. Kochen von 3-Methyl-fuchson $(C_6H_5)_2C:C_6H_3(CH_3):O$ mit 50%iger Essigsäure (B., H.). Durch Umkrystallisieren der β-Form aus heißem Eisessig + Wasser (B., H.). — Gelbe schief abgeschnittene Prismen. Schmilzt bei 107—108° unter Aufschäumen (B., Z.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, schwer in Ligroin (B., Z.). In kalter n-Kalilauge nur langsam löslich; die Lösung ist gelb und wird allmählich farblos (B., Z.). Wird von konz. Schwefelsäure tief rot gefärbt, dann mit Orangefarbe gelöst (B., Z.). — Geht beim Erwärmen in 3-Methyl-fuchson über (B., Z.). Wird durch Zink und Essigsäure zu 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan reduziert (B., Z.).

Hochschmelzende Form, β-Form $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (?). *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung des 3-Methyl-fuchsons mit n-Kalilauge (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 3565). Beim Lösen der α-Form in n-Kalilauge in der Wärme (B., H.). — Nadeln oder flache Prismen (aus Ligroin-Benzol). F: 148—149°. In n-Kalilauge sofort löslich. — Spaltet beim Erhitzen kein Wasser ab. Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig und Wasser in die α-Form über. — $KC_{20}H_{17}O_2$. Farblose Blättchen (B., ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3559; B., H., *B.* **36**, 3566).

3-Methyl-fuchson $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C_6H_3(CH_3):O$ s. Syst. No. 657.

4.α-Dimethoxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinols (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3560). — Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 91—92°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Äther, in warmem Alkohol und Eisessig.

4-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3\cdot (CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch 1/4-stdg. Kochen der alkoh. Lösung des 3-Methyl-fuchsons mit Natriumäthylat (B., H., *B.* **36**, 3565). — Vierseitige Täfelchen (aus Ligroin-Benzol). F: 150—151°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

α-Oxy-4-acetoxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{22}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren der α- oder der β-Form des 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinols (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3559; B., HERBST, *B.* **36**, 3567). — Prismen (aus Eisessig). F: 127—128° (B., Z.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig, sehr wenig in siedendem Ligroin, unlöslich in Alkali (B., Z.).

7. ***1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion des 1.2-Dibenzoyl-benzols in Methylalkohol mit Natriumamalgam (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1350; *Bl.* [3] **35**, 1133, 1138). Aus 1-Oxy-1.3-diphenyl-isocumaran durch Reduktion mit Natriumamalgam (C., C.). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 128°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig 1.2-Dibenzoyl-benzol. Geht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in 9-Phenyl-anthracen über. Liefert in Eisessiglösung bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 1.3-Diphenyl-isocumaran.

8. ***1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 1.4-Dibenzoyl-benzol mit Natriumamalgam (WEHNEN, *B.* **9**, 310). — Nadeln (aus heißem wäßr. Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Natronlauge. — Wird von CrO_3 sehr leicht zu 1.4-Dibenzoyl-benzol oxydiert.

Monoacetat $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol durch Erhitzen mit Eisessig (W., *B.* **9**, 310). — Warzen. F: 94—97°.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_6H_4[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (W., *B.* **9**, 310). — Täfelchen. F: 143—144°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, in Äther und Eisessig.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$.

1. ***a.a'-Dioxy-a-p-tolyl-dibenzyl, a.β-Dioxy-a.β-diphenyl-a-p-tolyl-äthan. a.a'-Diphenyl-a-p-tolyl-äthylenglykol*** $C_{21}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und p-Tolylmagnesiumbromid (ACREE, *B.* **37**, 2763). — F: 168°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

2. ***4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol durch Kochen mit wäßr. schwefliger Säure (SCHRÖTER, *A.* **257**, 70). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Oxydiert sich allmählich an der Luft.

Dimethyläther $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Methyl-o-tolyl-äther in Eisessig von 0° bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FEUERSTEIN, LIPP, *B.* **35**, 3256). — Blättchen. F: 101—102°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetat $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCH., *A.* **257**, 71). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

x.x'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[x-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan $C_{21}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH]_2$ (?). *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (SCH., *A.* **257**, 72). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther.

3''-Nitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, [3-Nitro-phenyl]-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan $C_{21}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4,3 g o-Kresol mit 3,2 g m-Nitro-benzaldehyd und etwas Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 1H_2O$) (SIBONI, *G.* **21** II, 344). — Zimtbraun.

x.x'-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[x-nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan $C_{21}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH]_2$ (?). *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. konzentrierter Salpetersäure (SCHRÖTER, *A.* **257**, 73). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther.

3. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*** $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus p-Kresol und Benzaldehyd in Eisessig von 0° bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FEUERSTEIN, LIPP, *B.* **35**, 3254). — Kleine Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 158—160°. Leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Liefert beim Destillieren unter partieller Verkohlung 2.7-Dimethyl-9-phenyl-xanthen.

Dimethyläther $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Methyl-p-tolyl-äther in Eisessig von 0° bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (F., L., *B.* **35**, 3254). Durch Methylierung des 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethans (F., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—109°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Diacetat $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., L., *B.* **35**, 3255). — Krystalle. F: 121—122°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_2$.

1. ***[2-Oxymethyl-phenyl]-dibenzyl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Phthalid und überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid (LUDWIG, *B.* **40**, 3064). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134,5°. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure 1.1-Dibenzyl-isocumaran.

Monoacetat $C_{24}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ (?). *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf [2-Oxymethyl-phenyl]-dibenzyl-carbinol (LUDWIG, *B.* **40**, 3065). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°.

2. ***1.1'-Dioxy-3.3'-diphenyl-di-[cyclopenten-(2)-yl-(1)]*** $C_{22}H_{22}O_2 =$

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ C_6H_5\cdot C=CH \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot(HO)C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH=C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

B. Durch 3-stdg. Erwärmen von 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) mit Zinkstaub und KOH in verd. Alkohol (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 235°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, schwerer in Methylalkohol und Äthylalkohol.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{24}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-methan*** $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH]_2$.

Diacetat $C_{27}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Acetylieren des aus 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-triphenylmethan durch Diazotieren und Verkochen entstandenen Phenols (SCHULTZ, PETÉNY, *J. pr.* [2] 78, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

2. ***1.3.5-Trimethyl-2.4-bis-[α-oxy-benzyl]-benzol, Bis-[α-oxy-benzyl]-mesitylen*** $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H(CH_3)_3[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Dibenzoylmesitylen durch Reduktion mit Zinkstaub und KOH in alkoh. Lösung (MILLS, EASTERFIELD, *Soc.* 81, 1323). — Harzartige bernsteinfarbene Masse. Geht unter einem Druck von weniger als 50 mm zwischen 320° und 330° über. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Bei Reduktion mit HI und Phosphor entsteht Dibenzylmesitylen.

8. Phenyl-dithymolyl-methan, Benzyliden-dithymol, Benzal-dithymol

$C_{27}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH)\}_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen eines Gemisches von 20 g Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thymol mit 10 ccm Schwefelsäure (4 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. H_2O) (RUSSANOW, *B.* 22, 1947). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145,5—146,5°. Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol, aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Benzol. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin und Essigsäure.

Diacetat $C_{31}H_{36}O_4 = C_6H_5 \cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus Phenyl-dithymolyl-methan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R., *B.* 22, 1949). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigsäure und Benzol.

9. 2.2'-Dioxy-2.2'-diphenyl-dicamphanyl-(3.3') $C_{32}H_{42}O_2$ =

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot OH & HO\cdot(C_6H_5)C \\ | & | \\ CH \text{———————} & HC\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

B. Aus Brombenzol, α-Brom-campher und Magnesium in Äther, neben Campher und Diphenyl (MALMGREN, *B.* 36, 2627). — Würfelförmige Prismenaggregate (aus Ligroin). F: 176°.

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Dioxychrysen, Chrysohydrochinon $C_{18}H_{12}O_2$ =

[Strukturformel: Naphthalin-Ringsystem —C(OH):C(OH)— Benzolring]

B. Aus Chrysochinon beim Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE, *B.* 7, 784), oder beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* 158, 312). Aus der Disulfitverbindung des Chrysochinons durch Eintragen von Zinkstaub in die wäßr. Lösung (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* 1904 II, 167). — Farblose Nadeln. F: 152—154° (K.). — Geht beim Erhitzen auf 200° in Chrysochinon über (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (L.; K.); beim Schütteln mit Luft oder Erwärmen wird diese Lösung blau (L.).

Diacetat $C_{22}H_{16}O_4 = C_{18}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. F: 225—228° (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* 1904 II, 167).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***α-[2.5-Dioxy-phenyl]-stilben, 2.5-Dioxy-α-phenyl-stilben, α.β-Diphenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung des Phenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-benzyl-carbinols und Verdunstenlassen des Äthers (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* 38, 799; *A.* 344, 61). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82,5°. Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, sonst leicht löslich. — Addiert nur langsam Brom.

α'-Brom-2.5-dimethoxy-α-phenyl-stilben $C_{22}H_{19}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-α-phenyl-stilben durch Addition von 1 Mol. Brom in Chloroform und Abdampfen der Lösung, wobei aus dem anfangs gebildeten Dibromid 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wird (K., G., *B.* 38, 800; *A.* 344, 61). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 118°. Leicht löslich in Chloroform, CS_2, Benzol, Äther, schwerer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Ligroin.

2. *α'-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-stilben, 4.α'-Dioxy-α-phenyl-stilben, β-Oxy-α.β-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen* $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ist desmotrop mit β-Oxo-α.β-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan, p-Desyl-phenol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Syst. No. 756.

Diacetat $C_{24}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Desyl-phenol (Syst. No. 756) und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 200° (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 968). — Nädelchen (aus Benzol). F: 186—187°. — Beim Kochen mit Kalilauge wird p-Desyl-phenol regeneriert.

3. *9-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren* $C_{20}H_{16}O_2$ = [Strukturformel: Fluoren mit CH(OH) in 9-Stellung und $CH(OH) \cdot C_6H_5$]. *B.* Aus 4-Benzoyl-fluorenon durch 3%iges Natriumamalgam in kaltem Alkohol oder durch Zinkstaub in heißem Eisessig oder in alkoh. Ammoniak (GÖTZ, *M.* **23**, 38). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 145°. Nimmt Krystallbenzol auf. In Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Wird von konz. Schwefelsäure smaragdgrün gelöst.

Diacetat $C_{24}H_{20}O_4 = C_{20}H_{14}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 9-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren durch siedendes Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GÖTZ, *M.* **23**, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. *2.5-Dioxy-α-benzyl-stilben, α.γ-Diphenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen* $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [2.5-Dimethoxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol (S. 1147) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in äther. Lösung (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 67). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{15}: 278° (unkorr.). Fluoresciert violett oder blau.

2. *γ-Oxy-γ.γ-diphenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, Diphenyl-[2-oxy-styryl]-carbinol* $C_{21}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Man zersetzt das Reaktionsprodukt aus 30 g Cumarin und Phenylmagnesiumbromid (10 g Mg und 65 g Brombenzol) in Äther mit Eis und verd. Schwefelsäure (HOUBEN, *B.* **37**, 496). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 164—166°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol. — **Natriumsalz.** Schwer löslich in Wasser.

3. *9.10-Dioxy-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 9-Benzyl-dihydrooxanthranol* $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)}{CH(OH)}>C_6H_4$. *B.* Man kocht 3 Stdn. 3 Tle. Anthrachinon mit 5 Tln. NaOH, 50 Tln. Wasser und 10 Tln. Zinkstaub, gibt allmählich 2 Tle. Benzylchlorid zu und kocht noch 6 Stdn. (LINEBARGER, *Bl.* [3] **6**, 93). — Prismen (aus Benzol). F: 60—61°. Fängt bei 100° an, sich zu zersetzen. Die Lösungen in Alkohol, Chloroform oder Benzol fluorescieren bläulich. — Wird von CrO_3 + Essigsäure zu Anthrachinon oxydiert.

Diacetat $C_{25}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9-Benzyl-dihydrooxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., *Bl.* [3] **6**, 94). — Täfelchen (aus warmem Alkohol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwe in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4. *9.10-Dioxy-9-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10)* $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{C(CH_3)(OH)}>C_6H_4$.

9-Oxy-10-methoxy-9-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O \cdot CH_3)}{C(CH_3)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Aus Methylmagnesiumjodid und dem Methyläther des Phenyloxanthranols nach GRIGNARD (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1150). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 201° (unkorr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit malachitgrüner Farbe. — Liefert beim kurzen Kochen der Eisessiglösung (unter Wasserabspaltung, Verseifung und Acetylierung) 10-Acetoxy-10-phenyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10); auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur siedenden Eisessiglösung entsteht 10-Oxy-10-phenyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10).

9-Oxy-10-äthoxy-9-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)}{C(CH_3)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Analog der entsprechenden Methoxyverbindung (s. o.)

(GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1150). — Farblose Krystalle. F: 176° (unkorr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Kocht man die Lösung in Eisessig während einiger Minuten, so entsteht 10-Acetoxy-10-phenyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10). Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur siedenden Eisessiglösung entsteht 10-Oxy-10-phenyl-9-methylen-anthracen-dihydrid-(9.10).

4. 1.2.4-Triphenyl-cyclopentandiol-(1.2) $C_{23}H_{22}O_2$ = $C_6H_5\cdot HC\begin{cases} CH_2\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \\ CH_2\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{cases}$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ 5—6 Stdn. mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad und gießt die filtrierte Lösung in Wasser (WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 236). — Asbestglänzende Nadeln (aus Petroläther). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in alkoh. Lösung oder mit entwässerter Oxalsäure entsteht 1.2.4-Triphenyl-cyclopentadien-(2.5).

5. 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-cyclopentandiol-(2.3) $C_{24}H_{24}O_2$ = $C_6H_5\cdot HC\begin{cases} CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \\ CH_2 \text{——} C(C_6H_5)\cdot OH \end{cases}$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.3-dibenzoyl-butan durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, oder besser durch Natriumamalgam (ABELL, *Soc.* **83**, 372). — Nadeln. F: 68—80°. Krystallisiert nur schwierig. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, aus denen es sich stets als Öl abscheidet. — Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-cyclopentadien-(1.3), bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-cyclopentan in zwei Formen.

6. 1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-cyclopentandiol-(4.5) $C_{25}H_{26}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH\begin{cases} CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \\ CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{cases}$. *B.* Aus 3-Phenyl-2.4-dibenzoyl-pentan bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (ABELL, *Soc.* **83**, 369). — Farblose Prismen (aus Ligroin). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin. — Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht 1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-cyclopentadien-(3.5), bei Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor 1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-cyclopentan in zwei Formen.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***10-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen, 10-[4-Oxy-phenyl]-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4\begin{Bmatrix} C(C_6H_4\cdot OH) \\ C(OH) \end{Bmatrix}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-[4-Oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_6H_4\!<\!\frac{CH(C_6H_4\cdot OH)}{CO}\!>\!C_6H_4$, Syst. No. 757.

2. ***2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1'), β-Dinaphthol*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 650; JULIUS, *C.* **1905** I, 447; ECKSTEIN, *B.* **38**, 3661. — *B.* Beim Behandeln von β-Naphthol mit Eisenchlorid (DIANIN, Ж. **6**, 187; *B.* **6**, 1252; WALDER, *B.* **15**, 2166). Durch Kochen von β-Naphthol mit Kupfer-acetat, -formiat oder -chlorid (F., *Bl.* [3] **19**, 610). Beim Erhitzen von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (S. 976) (ONUFROWICZ, *B.* **21**, 3562) oder Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid (S. 977) (O., *B.* **23**, 3368) mit Kupferpulver auf 230—240°. — *Darst.* Man löst 100 g β-Naphthol und 30 g Ätznatron in 4 Liter Wasser und versetzt die kochende Lösung mit einem Gemisch von 160 g krystallisiertem Eisenchlorid, 100 ccm roher Salzsäure und 200 ccm Wasser; man kocht das Ganze noch ca. 1/2 Stde., filtriert, wäscht mit siedendem Wasser und krystallisiert aus Alkohol um; Ausbeute: 85—90% (JULIUS, *Ch. I.* **10**, 98). Man gibt zu einer siedenden 1%igen wäßr. Lösung von 10 g β-Naphthol 15 g Kupferacetat in kleinen

Portionen, alsdann ca. 5 g NH_3-Lösung und nach $1^1/_2$-stdg. Erhitzen überschüssige Natronlauge; nach Abfiltrieren von CuO wird das Dinaphthol mit Salzsäure gefällt und mit siedendem Wasser ausgewaschen (ECKSTEIN, *B.* **38**, 3662). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus einem Gemisch von CS_2 und Alkohol); Blättchen (aus Toluol). F: 218° (korr.) (D., Ж. **6**, 188; W., *B.* **15**, 2168), 217° (F., *Bl.* [3] **19**, 610; J., *Ch. I.* **10**, 98), 216° (POZZI-ESCOT, *C. r.* **138**, 1618; *Bl.* [3] **31**, 1273), 215° (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3269), 212° (O., *B.* **21**, 3562; **23**, 3368). Sublimiert in Nadeln (F., *Bl.* [3] **19**, 610). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und noch leichter in Äther (D., Ж. **6**, 187, 188). Löslich in Alkalien (F., *Bl.* [3] **19**, 610; P.-E.). — Entwickelt bei der trocknen Destillation β-Naphthol (D., Ж. **6**, 188; W., *B.* **15**, 2169). Liefert mit $KMnO_4$ 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1420) (W., *B.* **18**, 299). Mit alkal. Ferricyankaliumlösung entsteht daneben die Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$ (s. u.) (BÜ., DE., *B.* **38**, 3269). β-Dinaphthol liefert mit Zinkstaub α.α-Dinaphthyl (W., *B.* **15**, 2170). Gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (W.), mit P_2O_5 (D., Ж. **14**, 131; *B.* **15**, 1194) oder mit $POCl_3$ (ECKSTEIN) Dinaphthylenoxyd. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 320—330° im zugeschmolzenen Rohr entsteht Dinaphthylenimin $\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!NH$ (W., *B.* **15**, 2173). β-Dinaphthol reagiert nicht mit Ammonsulfit (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 417). Läßt sich nicht mit Diazokörpern kombinieren (J., *C.* **1905 I**, 447). — Gibt mit Eisenchlorid eine schwach grünliche Färbung, die beim Erhitzen lebhaft rot und zuletzt braun wird (D., Ж. **6**, 188). In Salpetersäure entsteht eine dunkelgrüne Färbung (D., Ж. **6**, 188; F., *Bl.* [3] **19**, 610). — Pikrat $C_{20}H_{14}O_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Schwach gelbliche Spieße. F: 174° (unkorr.); in Benzol leichter löslich als das freie β-Dinaphthol; ziemlich leicht löslich in Alkohol (W., *B.* **15**, 2170).

Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$. *B.* Neben 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure bei der Oxydation des β-Dinaphthols mit alkal. Ferricyankaliumlösung (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3269). — Dunkelbraune Nädelchen (aus CS_2). F: 230°. Unlöslich in verd. Mineralsäuren und Alkalien; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig (mit brauner Farbe), ziemlich schwer in Alkohol, Äther, reichlicher in CS_2. Die grüne, blau fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich kornblumenblau. Geht beim Erhitzen in die Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sublimation der Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$ (s. o.) oder des aus β-Dinaphthol und Ferricyankalium erhaltenen Rohproduktes (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3270). — Goldgelbe Nadeln (aus CS_2 durch Äther gefällt). F: 245° (B., D.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in 90%igem Alkohol, Äther, siedendem Eisessig, CS_2; 0,164 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. Äthylenbromid; alle Lösungen fluorescieren in starker Verdünnung dunkelblau (B., D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und violetter Fluorescenz; die Lösung färbt sich an der Luft oder durch Oxydationsmittel blau; die blaue Lösung wird durch viel Wasser zunächst rot gefärbt und dann unter Entfärbung gefällt (D., *B.* **39**, 3070). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eine flüchtige Flüssigkeit vom Geruch eines teilweise hydrierten Naphthalins (B., D.). Bei der Zinkstaubdestillation entsteht eine geringe Menge Naphthalin (B., D.). — Pikrat. Schwarze Nadeln. Zerfällt beim Lösen in die Komponenten (B., D.).

O O (?)

Tetranitroderivat der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ (s. o.), $C_{20}H_6O_{10}N_4 = C_{20}H_6O_2(NO_2)_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (BÜNZLY, DECKER, *B.* **38**, 3271). — Zinnoberähnliches Krystallmehl (aus Nitrobenzol durch Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Äthylenbromid, etwas leichter in Eisessig, Nitrobenzol. Unlöslich in konz. Salpetersäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellrot.

Dimethyläther des β-Dinaphthols $C_{22}H_{18}O_2 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol, alkoh. Kalilauge und Methyljodid (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* **17**, 2454). — Doppelpyramiden (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 190°.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 90° (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* **17**, 2455).

Diisopropyläther $C_{26}H_{26}O_2 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 150° (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 657).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_4 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol und Acetylchlorid (FOSSE, *Bl.* [3] **19**, 612). — F: 109°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Alkalien. — Wird durch H_2SO_4 rosenrot gefärbt.

Dipropionat $C_{26}H_{22}O_4 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol und Propionylchlorid (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 655). — Durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

Dibutyrat $C_{28}H_{26}O_4 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol und Butyrylchlorid (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 655). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 207°.

Dibrom-β-dinaphthol $C_{20}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol und Brom in Eisessig (FOSSE, *Bl.* [3] 21, 657). — F: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. - Natriumsalz. Krystallpulver. — Kaliumsalz. Gestreifte Prismen.

3. ***1.4-Dioxy-dinaphthyl-(2.2')*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-[Naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit $SnCl_2$ (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 658). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 170°.

4. ***Dioxy-dinaphthyl, α-Dinaphthol*** $C_{20}H_{14}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von α-Naphthol durch Eisenchlorid (DIANIN, Ж. 6, 183; *B.* 6, 1252). — *Darst.* In eine siedende Lösung von 80 g krystallisiertem Eisenchlorid und ca. 50 ccm roher Salzsäure in 1 Liter Wasser trägt man in kleinen Portionen unter starkem Schütteln eine kalte Lösung von 50 g α-Naphthol und 15 g Ätznatron in 3,5 Liter Wasser ein; man wäscht den Niederschlag mit viel heißem Wasser, preßt ihn aus und krystallisiert aus Alkohol um (JULIUS, *Ch. I.* 10, 98). — Tafeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 300° (D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, noch leichter in Äther (D.). — Zerfällt bei der Destillation unter Abscheidung von α-Naphthol (D.). Verbindet sich mit 1 und mit 2 Mol. Diazoverbindungen zu unlöslichen Azokörpern (POZZI-ESCOT, *Bl.* [3] 31, 1275). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag (D.).

Dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α-Dinaphthol, alkoh. Kalilauge und Methyljodid (ÖSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* 17, 2454). — Tafeln (aus einem Gemisch von Benzol und absol. Alkohol). F: 251°.

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = [-C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus α-Dinaphthol, alkoh. Kali und Äthyljodid (Ö., R., *B.* 17, 2453). — Blättchen (aus Benzol-Alkohol). F: 211°.

5. ***Dioxy-dinaphthyl*** (?) $C_{20}H_{14}O_2$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) und β-Naphthol beim Schmelzen von 1 Tl. 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$ mit 6 Tln. Ätzkali (KAUFFMANN, *B.* 15, 807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in kalter Sodalösung [Trennung von 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)]. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Methylen-di-β-naphthol*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Naphthol, gelöst in Eisessig, mit Formaldehydlösung (HOSAEUS, *B.* 25, 3214). Aus Formaldehyd und β-Naphthol durch Einw. von Salzsäure in essigsaurer (ABEL, *B.* 25, 3478; MÖHLAU, STROHBACH, *B.* 33, 805) oder alkoh. (WOLFF, *B.* 26, 84) Lösung. Statt Formaldehyd kann auch Methylal in Gegenwart von Salzsäure angewandt werden (A.; DELÉPINE, *C. r.* 132, 970; *Bl.* [3] 25, 577, 578; *A. ch.* [7] 23, 488). Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd (in 40%iger Lösung) und einer verd. Lösung von 1 Mol.-Gew. NaOH (MANASSE, *B.* 27, 2412). Durch 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Formaldehyd-di-β-naphthylacetal (S. 643) mit 10 Tln. absol. Alkohol und 1 Tropfen Salzsäure (D., *C. r.* 132, 779; *Bl.* [3] 25, 363; *A. ch.* [7] 23, 390). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Formaldehyd und Natriumsulfit in wäßr. Lösung und Verschmelzen des Reaktionsproduktes mit Alkalien bei 190° (BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* 4, 97). Bei der Reduktion des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) in Äther mit überschüssigem Aluminiumamalgam, neben [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol (BETTI, MUNDICI, *G.* 36 II, 659). Durch Reduktion des 1.1'-Methylen-bis-1.2-naphthochinitrols (S. 1054) mit Zink und Salzsäure (FRIES, HÜBNER, *B.* 36, 440). — *Darst.* Man löst 100 g β-Naphthol in 120 ccm Alkohol, fügt 20 g krystallinisches Natriumacetat und 55 ccm 40%ige Formaldehydlösung hinzu, überläßt das Gemisch 4 Tage sich selbst, filtriert ab und fällt den Rest aus der Mutterlauge durch Wasser (Ausbeute fast quantitativ) (F., HÜ.). — Nadeln. F: 188° (Ho.), 188—189° (A.; Mö., St.), 194° (W.), 199° (D.), 200° (MA.; F., HÜ.), 205° (B., MU.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (A.). Leicht löslich in Methylalkohol, absol. Äthylalkohol, Aceton, heißem Benzol und Toluol; löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in CS_2, Ligroin und in heißem Wasser (A.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2477,4 Cal., bei konstantem Vol.: 2475,7 Cal. (D.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung entsteht neben β-Naphthol 1-Methyl-naphthol-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 161450; *C.* 1905 II, 183; F., HÜ.). Liefert mit Brom und Natronlauge eine Verbindung $C_{21}H_{14}O_2$ (S. 1054) (A.). Gibt beim Kochen mit $POCl_3$

in Toluol Dinaphthopyran (Syst. No. 2376) (W.). Bei vorsichtiger Umsetzung mit salpetriger Säure bildet sich 1.1'-Methylen-bis-1.2-naphthochinitrol (s. u.) (F., Hü.). Liefert beim Schmelzen mit p-Toluidin und dessen Hydrochlorid β-Naphthol und neben geringen Mengen des Methyl-benzodihydroacridins der nebenstehenden Formel vorwiegend Methyl-benzo-acridin (ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 907). Ähnlich verläuft die Reaktion mit β-Naphthol + m-Phenylendiamin (U., BÜHLER, *C.* **1906** I, 58) und mit m-Toluylendiamin (U., N., *B.* **33**, 912). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 1-Benzolazo-naphthol-(2); salpetrige Säure führt in 1-Nitroso-naphthol-(2) über (Mö., St.). — Gibt mit Kaliseife ein in Wasser lösliches Präparat (BACHMANN, D. R. P. 142017; *C.* **1903** I, 1384). — $NaC_{21}H_{15}O_2$. Krystalle (aus Äther). F: 132° (MA.). — **Pikrat.** Braunrote Krystalle. F: 178—179° (A.).

1.1'-Methylen-bis-1.2-naphthochinitrol $C_{21}H_{14}O_6N_2$ = $HC\lessdot{}^{C_6H_4}_{CH\cdot CO}\!>C(NO_2)\cdot CH_2\cdot(O_2N)C<^{C_6H_4}_{CO\cdot CH}\!>CH$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$]. *B.* Durch Überschichten einer essigsauren Lösung des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methans mit Äther, Kühlen mit Eis und allmähliches Zufügen von Natriumnitrit (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 440). — Blättchen (aus kochendem Aceton + Wasser). F: 115° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwerer in Äther, schwer in heißem Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Benzin. Unlöslich in Alkali. — Beim Kochen mit Eisessig + Äther entsteht unter Stickoxydabspaltung eine rotbraune, in Alkali unlösliche, leicht zersetzliche Substanz. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan zurück.

Verbindung $C_{21}H_{14}O_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan in Natronlauge mit Chlorwasser, Bromwasser oder Jod (ABEL, *B.* **25**, 3482). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Unlöslich in Natronlauge. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan übergeführt. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt die Verbindung $C_{21}H_{13}ON$ (s. u.).

Verbindung $C_{21}H_{13}ON$. *B.* Aus der Verbindung $C_{21}H_{14}O_2$ (s. o.), gelöst in Alkohol, und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (ABEL, *B.* **25**, 3483). — Gelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Kalilauge.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine 60° warme Eisessig- oder Alkohollösung von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 440). — Braune krystallinische, sehr zersetzliche Masse. — Geht beim Zufügen von Wasser zu ihrer Acetonlösung in Dinaphthopyran über.

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{25}H_{20}O_4 = CH_2[C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan mit Acetylchlorid (HOSÄUS, *B.* **25**, 3214) oder mit Essigsäureanhydrid (ABEL, *B.* **25**, 3480) bezw. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOLFF, *B.* **26**, 84). — Nadeln (aus absol. Alkohol oder Eisessig). F: 214° (H.), 212—213° (A.), 211° (W.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig in absol. Alkohol (A.).

2. ***1.1'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-methan], Bis-[1-oxy-naphthyl-(2)]-methan, Methylen-di-α-naphthol*** $C_{21}H_{16}O_2$ = (Formel: zwei Naphthalinreste, durch $-CH_2-$ verbunden, mit OH und HO).

Bis-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{21}H_{14}O_6N_2 = CH_2[C_{10}H_5(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-naphthol-(1), Formaldehyd und Schwefelsäure (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 104). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. In Alkalien leicht löslich. — Wird von CrO_3 in Eisessig zu Bis-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton oxydiert.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***α.β-Bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthan*** $C_{22}H_{18}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Tetrabromid (?) des α.β-Dibrom-α.β-bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthans $C_{26}H_{24}O_2Br_6$ (?) = $[-CHBr\cdot C_{10}H_6\cdot O(Br_2)\cdot C_2H_5]_2$ (?). *B.* Man stellt aus α.β-Bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthylen (S. 1055) in CS_2 und der berechneten Menge Brom das (nicht rein erhaltene) farblose Dibromid her und behandelt es in CS_2 mit Brom bei —75° (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 26, 28). — Schwarzer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 80—95°. — Bei folgeweiser Behandlung mit CCl_4, Eisessig und Petroläther wird das Dibromid regeneriert.

Tetrajodid des α.β-Dibrom-α.β-bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthans $C_{26}H_{24}O_2Br_2I_4$ = $[-CHBr\cdot C_{10}H_6\cdot O(I_2)\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man stellt aus α.β-Bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthylen

(s. u.) in CS_2 und der berechneten Menge Brom das (nicht rein erhaltene) farblose Dibromid her und behandelt es in Benzol mit Jod (H., D., *A.* **349**, 26). — Rotbraunes Pulver. F: 146—152° (Zers.).

2. ***a.a-Bis-[a-oxy-naphthyl-(x)]-äthan, Äthyliden-di-a-naphthol*** $C_{22}H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$. *B.* Bei Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. α-Naphthol (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3010). — Pulver. Leicht löslich in Alkalien.

Die Konstitution der im folgenden unter dieser No. aufgeführten Verbindungen ist fraglich und es ist ungewiß, ob sie alle als Derivate des vorstehend beschriebenen oder von strukturisomeren Äthyliden-di-α-naphtholen aufzufassen sind.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthan, Trichloräthyliden-di-α-naphthol $C_{22}H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von 8,7 g α-Naphthol und 5 g Chloralhydrat in 15 g Eisessig mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Eisessig auf dem Wasserbade (RUSSANOW, Ж. **23**, 218; *B.* **25** Ref., 333). — Kleine Nadeln. Verkohlt, ohne zu schmelzen, gegen 200°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{26}H_{23}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 115 g Äthyl-α-naphthyl-äther, 60 g Chloralhydrat, 70—80 ccm Eisessig und 70 ccm Schwefelsäuremonohydrat (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 69). — Blättchen oder glänzende Prismen (aus Aceton oder aus Eisessig). F: 198—200°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Xylol und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Aceton, sehr schwer in Petroläther. 100 Tle. 90—92 volumprozentiger Alkohol lösen in der Kälte 0,118 Tle. und bei Siedehitze 0,538 Tle.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[α-acetoxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{26}H_{19}O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Trichloräthyliden-di-α-naphthol (s. o.), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RUSSANOW, Ж. **23**, 219). — Glänzende Blättchen (aus Essigsäure). F: 176°. Unlöslich in Alkohol.

3. ***a.a-Bis-[β-oxy-naphthyl-(x)]-äthan, Äthyliden-di-β-naphthol*** $C_{22}H_{18}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[β-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{26}H_{23}O_2Cl_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Stehen von 115 g Äthyl-β-naphthyl-äther mit 60 g Chloralhydrat, 90 ccm Eisessig und 160 ccm Schwefelsäuremonohydrat (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 75). — Prismen oder Tafeln (aus Eisessig und Aceton). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Xylol und Benzol, schwer in Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. — Beim Kochen mit Alkohol, etwas NH_3 und Zinkstaub entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{24}O_2$ oder $C_{26}H_{26}O_2$. [Nadeln (aus Eisessig); F: 186°; leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol; die Lösungen fluorescieren blauviolett.]

4. x.x'-Dioxy-x.x'-dipropenyl-triphenylmethan, Benzyliden-dianol, Benzaldianol $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(CH:CH \cdot CH_3) \cdot OH]_2$.

3''-Nitro-x.x'-dimethoxy-x.x'-dipropenyl-triphenylmethan, [3-Nitro-benzal]-dianethol $C_{27}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CH:CH \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Anethol und Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) auf 130° (DE VARDA, *G.* **21** I, 186). — Hellgelbes amorphes Pulver. F: 165—170°. Unlöslich in Alkohol. Nicht sublimierbar.

15. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. α.α'-Dioxy-dinaphthostilben, α.β-Bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthylen $C_{22}H_{16}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben, α.β-Bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthylen $C_{26}H_{24}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 15—18-stdg. Kochen von 40 g β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-äthan (s. o.) mit 300—400 ccm 90—95%igem Alkohol, 50 ccm gesättigtem alkoh. Ammoniak, 2—3 ccm konz. Kupferoxydammoniaklösung und 50 g Zinkstaub (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 71).

Existiert in zwei Modifikationen (E.).

a) Farblose Modifikation. Nadeln. Krystallisiert nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Eisessig, Amylalkohol, Anilin) und nur aus verd. Lösung (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 21). Ist trocken bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt beständig (H., D.). Geht beim Erhitzen auf 160—170° (E.) oder durch Berührung mit irgend einem Lösungsmittel auch bei Lichtabschluß (H., D.) in die gelbe Modifikation über. Fluoresciert blau (E.).

b) Gelbe Modifikation. *B.* Aus der farblosen Modifikation durch Berührung mit einem Lösungsmittel, auch bei Lichtabschluß (H., D., *A.* **349**, 22). — Schwefelgelbe Tafeln (aus Chloroform oder CS_2). F: 185—186°; siedet unzersetzt (E.). 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen in der Kälte 0,029 Tle. und bei Siedehitze 0,113 Tle.; schwer löslich in Äther, mäßig in Eisessig, leicht in Chloroform und CS_2, noch leichter in siedendem Benzol (E.). Löst sich in den meisten Medien schwach gelb und mit schwacher Fluorescenz; die Lösungen werden durch Zusatz von CS_2 intensiv gelb (H., D.). Konz. Schwefelsäure löst braunrot, dann grün (H., D.). — Addition von Halogenen: H., D., *A.* **349**, 24.

Tetrabromid (?) des α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilbens $C_{26}H_{24}O_2Br_4$ (?) = $C_2H_5 \cdot O(Br_2) \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O(Br_2) \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Feinverteiltes α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben wird mit Eisessig befeuchtet und mit ganz verd. Brom-Eisessiglösung behandelt (Hantzsch, Denstorff, *A.* **349**, 29). — Tiefschwarzer Niederschlag. — Unbeständig. Gibt mit alkoh. Ammoniak das Ausgangsmaterial zurück. Geht an trockner Luft unter Bromverlust allmählich in das farblose normale Dibromid über.

Tetrajodid des α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilbens $C_{26}H_{24}O_2I_4 = C_2H_5 \cdot O(I_2) \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O(I_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der kalten Lösung von α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform mit einem großen Überschuß von Jodlösung (H., D., *A.* **349**, 24). — Dunkelfarbiger Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 130° bis 135°. — Thiosulfat entzieht der CS_2-Lösung alles Jod.

Verbindung von α.α'-Diäthoxy-dinaphthostilben mit Pikrinsäure $C_{26}H_{24}O_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238°; fast unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol (Elbs, *J. pr.* [2] **47**, 72).

2. **1-[4-Oxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzyliden]-inden, 1-[4-Oxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzal]-inden** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{18}O_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit C:CH·C_6H_4·OH, >CH, C·CH_2·C_6H_4·OH].

Dimethyläther, 1-Anisyl-3-anisal-inden $C_{25}H_{22}O_2 = C_{23}H_{16}(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Anisyl-inden (S. 708) und Anisaldehyd in Alkohol mittels methylalkoholischer Kalilauge (Thiele, Bühner, *A.* **347**, 270). Entsteht aus 1-[4-Methoxy-benzyl]-3-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-inden (S. 1149) durch wenig alkoh. Kalilauge (Th., B., *A.* **347**, 271). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 111—112°.

3. **α.α'-Dioxy-α-[naphthyl-(1)]-dibenzyl, αβ-Dioxy-αβ-diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthan, α.α'-Diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylenglykol** $C_{24}H_{20}O_2 = HO \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Zersetzung des aus Benzoin und α-Naphthylmagnesiumbromid entstehenden Kondensationsproduktes (Acree, *B.* **37**, 2764). — F: 198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther; unlöslich in Wasser.

16. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$.

1. ***5-Oxy-2.3-diphenyl-1-[4-oxy-phenyl]-benzol, 3.4-Diphenyl-5-[4-oxy-phenyl]-phenol*** $C_{24}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(C_6H_5)_2 \cdot OH$.

5-Oxy-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-benzol, 3.4-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-phenol $C_{25}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung des Acetats (s. u.) mittels alkoh. Kalilauge (Garner, *Am.* **31**, 148). — Krystalle. F: 159—160°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr wenig in heißem Ligroin.

5-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-benzol, {3.4-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-phenyl}-acetat $C_{27}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Garner, *Am.* **31**, 147). — Krystalle. F: 141—142°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Äther, Eisessig, Chloroform, schwer in heißem Ligroin und wäßr. Alkohol.

2. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen*** $C_{24}H_{18}O_2$ = [Strukturformel: HO·(C_6H_5)C—C(C_6H_5)·OH am Naphthalingerüst]. *B.* Aus Acenaphthenchinon und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (Acree, *Am.* **33**, 188; Beschke, *A.* **369**, 200). — Nadeln (aus Benzol). F: 154° (A.), 155—156° (B.). — Liefert mit Chromsäure in Eisessig 1.8-Dibenzoyl-naphthalin (B.). In siedendem Eisessig mit konz. Salzsäure entsteht 2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen (B.).

3. ***3.8-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen*** $C_{24}H_{18}O_2$ = $C_6H_5 \cdot HC$—$CH \cdot C_6H_5$ HO· ·OH.

Dimethyläther $C_{26}H_{22}O_2 = C_{24}H_{16}(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen (S. 1061) mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer alkoh. Lösung (BESCHKE, *A.* **369**, 203). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

4. ***Dioxycracken*** $C_{24}H_{18}O_2 = C_{24}H_{16}(OH)_2$. *B.* Aus Dinitrocracken (Bd. V, S. 738) und Natronlauge (KLAUDY, FINK, *M.* **21**, 133). — Braune Masse. Löslich in Alkohol.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-methan. 4-Trityl-brenzcatechin*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 5 g Triphenylcarbinol und 5 g Brenzcatechin in 150 ccm Eisessig durch Zutröpfeln von 25 g konz. Schwefelsäure und 24-stdg. Stehenlassen (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 299). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 262—263°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. — Liefert mit Alkohol und Salpetersäure 4-Trityl-benzochinon-(1.2).

Monomethyläther $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Guajacol bei Gegenwart von $SnCl_4$ (BAEYER, *B.* **42**, 2629). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 220°. Schwer löslich in Äther. — Natriumsalz. Schwer löslich.

Diacetat $C_{29}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Trityl-brenzcatechin, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 300). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 197—198°.

Triphenyl-[5-chlor-3.4-dioxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_2Cl(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 6-Chlor-4-trityl-benzochinon-(1.2) in Eisessig (Z., W., *A.* **363**, 298). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 190—191°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

Triphenyl-[5-brom-3.4-dioxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{19}O_2Br = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. 6-Brom-4-trityl-benzochinon-(1.2) in 10 Tln. Eisessig mit 1.5 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) beim Stehen oder durch Einw. von Brom auf 4-Trityl-brenzcatechin (Z., W., *A.* **363**, 297). — Fast weiße Nadeln (aus Benzol). F: 175°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Benzin. Farblos löslich in Alkali.

Diacetat $C_{29}H_{23}O_4Br = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Triphenyl-[5-brom-3.4-dioxy-phenyl]-methan (6-Brom-4-trityl-brenzcatechin), Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., W., *A.* **363**, 297). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136°.

2. ***4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan, Diphenyl-bis-[4-oxy-phenyl]-methan*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Phenol (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 279) oder mit Natriumphenolat (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1209). — Krystalle (aus Eisessig). F: 286° (Z., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin (M.). Krystallisiert aus Äther durch Zusatz von Ligroin mit 2 Molekülen Krystalläther (M.). — Liefert mit Brom ein Tetrabromderivat, das bei weiterer Bromierung ein Hexabromderivat (s. u.) gibt (Z., W.).

Diacetat $C_{29}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1209). — Krystalle (aus Aceton). F: 170—171°.

Diphenyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{16}O_2Br_4 = (C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 10 g 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan in 100 g Eisessig mit 20 g Brom (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 281). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 202°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol.

Diacetat $C_{29}H_{20}O_4Br_4 = (C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tetraphenylmethan, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Z., W., *A.* **363**, 281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

Bis-[x-brom-phenyl]-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{14}O_2Br_6 = (C_6H_4Br)_2C(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 g Diphenyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan bei 24-stdg. Stehen mit 1 ccm Brom (Z., W., *A.* **363**, 282). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 286—290°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform. — Das Acetylderivat schmilzt bei 170°.

Diphenyl-bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{16}O_6N_2Br_2 = (C_6H_5)_2C[C_6H_2Br(NO_2) \cdot OH]_2$. *B.* Aus 1 Tl. Diphenyl-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan in 10 Tln. Eisessig durch 12-stdg. Einw. von 0,4 Tln. $NaNO_2$ (Z., W., *A.* **363**, 282). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 196—197°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, Alkohol.

Diacetat $C_{29}H_{20}O_8N_2Br_2 = (C_6H_5)_2C[C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-methan, Acetanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$.

1. ***Asymm. 4.4'-Dioxy-a.a.β.β-tetraphenyl-äthan, a.a-Diphenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Phenol, gelöst in 40 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig, mit 12 g Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther (S. 696) (BUTTENBERG, *A.* **279**, 331). — Krystalle (aus Benzol). F: 230—232°.

Diacetat $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan und Acetylchlorid (B., *A.* **279**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

2. ***α.β-Dioxy-α.α.β.β-tetraphenyl-äthan, Tetraphenyl-äthylenglykol, Benzpinakon*** $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzophenon mit Zink und Schwefelsäure in Alkohol (LINNEMANN, *A.* **133**, 26; THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1473) oder mit Natrium in Äther (ACREE, *Am.* **29**, 606). Neben Acetaldehyd, bei der Einw. des Sonnenlichtes (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **33**, 2912) bezw. seiner blauvioletten Strahlen (CI., SI., *R. A. L.* [5] **11** II, 148) auf eine alkoh. Benzophenonlösung. Aus Benzophenon und der β-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan (Syst. No. 2337) bei Gegenwart von überschüssigem Magnesium (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4202). Entsteht nach der GRIGNARDschen Reaktion durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzil (VALEUR, *Bl.* [3] **29**, 685), Phenylbenzoin (A., *B.* **37**, 2759), Benzilsäuremethylester (A., *B.* **37**, 2760), Oxalsäuredimethylester (V., *C. r.* **136**, 694; *Bl.* [3] **29**, 684) oder Oxalsäurediäthylester (V., *C. r.* **139**, 480; *Bl.* [3] **31**, 1218; vgl. DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2640, 3775; A., *Am.* **33**, 190). — *Darst.* Durch Reduktion von Benzophenon mit Zink in Essigsäure (5 Tle. Eisessig, 1 Tl. Wasser) (SAGUMENNY, Ж. **12**, 426; *Bl.* [2] **34**, 329). Aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid in Äther (A., *B.* **37**, 2761). — Prismen. Monoklin (BOERIS, *G.* **32** I, 233). Schmilzt rasch erhitzt bei 185—186° und zerfällt dabei in Benzophenon und Benzhydrol (TH., Z.; vgl. V., *Bl.* [3] **31**, 1219). Leicht löslich in Äther, CS_2, $CHCl_3$ (L.). Löslich in 11,5 Tln. kochendem Eisessig, in 26 Tln. kochendem Benzol, in 39 Tln. kochendem 95%igem Alkohol (SA.). Verändert sich (unter Benzpinakolinbildung?) beim Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol und namentlich aus verd. Essigsäure (SA.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° tritt Reduktion zu α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan $C_{26}H_{22}$ ein (GRAEBE, *B.* **8**, 1055; SA., Ж. **12**, 432). Acetylchlorid und Benzoylchlorid bewirken Spaltung in Wasser und β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C_6H_5$ (TH., Z.); ebenso wirken PCl_5, Eisessig (bei 180—200°), konz. Salzsäure (bei 200°), verd. Schwefelsäure (bei 180—200°) (TH., Z.). Essigsäureanhydrid bewirkt bei 180—200° Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon, die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (TH., Z.). Benzpinakon zerfällt unter der Einw. von Brombenzol und Natrium in Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzhydrol und Benzophenon, welches dann in Triphenylcarbinol verwandelt wird (A., *Am.* **29**, 595).

α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-α.β-bis-[4-chlor-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, symm. 4.4'-Dichlor-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)]_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzophenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (MONTAGNE, *R.* **26**, 264). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). — Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in ein Gemisch zweier isomerer Dichlorbenzpinakoline, $(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ und $(C_6H_5)(C_6H_4Cl)_2C\cdot CO\cdot C_6H_5$ über.

α.β-Dioxy-α.α.β.β-tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan, Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Cl_4 = [-C(OH)(C_6H_4Cl)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-benzophenon und Alkohol im Sonnenlicht (MONTAGNE, *R.* **24**, 118). Beim Schütteln von 20 g 4.4'-Dichlor-benzophenon mit 200 ccm Alkohol, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 40 g Zinkpulver (MO., *R.* **25**, 392). — Krystalle (aus Petroläther). F: 175° (korr.) (MO., *R.* **24**, 118). Krystallisiert mit 2 Mol. $CH_3\cdot OH$, 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Toluol (MO., *R.* **24**, 120). — Zerfällt beim Schmelzen in 4.4'-Dichlor-benzophenon und 4.4'-Dichlor-benzhydrol, ebenso beim Kochen mit Essigsäure (MO., *R.* **24**, 118, 119). Liefert mit Acetylchlorid 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakolin (MO., *R.* **24**, 121). Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei 30° und 70°: MEERBURG, *R.* **24**, 131.

3. ***a-Oxy-2-[a-oxy-benzyl]-triphenylmethan, 2-[a-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol*** $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf Oxy-triphenyl-benzofuran-dihydrid $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)_2 \atop C(C_6H_5)(OH)}{>}O$ in alkoh. Lösung (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 559). Durch Einw. von Phenylphthalid

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>O$ auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (G., C., *C. r.* **140**, **1348**; *Bl.* [3] **35**, 1124). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 150°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (G., C., *C. r.* **140**, 256; *Bl.* [3] **35**, 560). — Geht in essigsaurer Lösung durch einige Tropfen Salzsäure in Triphenyl-benzofuran-dihydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{CH(C_6H_5)}>O$ über (G., C., *C. r.* **140**, 256; *Bl.* [3] **35**, 561). Liefert in Benzollösung unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure 9.10-Diphenyl-anthracen (G., C., *C. r.* **140**, 1463; *Bl.* [3] **35**, 560).

4. ***1.2-Bis-[a-oxy-benzyl]-4-benzyliden-cyclopentadien-(2.5), 1.2-Bis-[a-oxy-benzyl]-4-benzal-cyclopentadien-(2.5), ω-Phenyl-2.3-bis-[a-oxy-benzyl]-fulven***[1] $C_{26}H_{22}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C=CH}{C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C=CH}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt 28,6 g Benzaldehyd, 5,6 g Cyclopentadien und 35 g Alkohol mit einigen ccm Natriumäthylatlösung und nach einer halben Stunde mit einigen Tropfen alkoh. Kalilauge (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 13). — Rote Nadeln (aus Xylol). F: 178—179°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Absorbiert Brom.

4. α.γ-Diphenyl-β.β-bis-oxyphenyl-propan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

B. Man schmilzt 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon mit 4 Mol.-Gew. Phenol, fügt etwas konz. Schwefelsäure hinzu und gießt nach 24 Stdn. in Wasser (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1274). — Benzolhaltige Tafeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Äther.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxy-α.α.δ.δ-tetraphenyl-butan***, *α.α.α'.α'-**Tetraphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{28}H_{26}O_2 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Nach der GRIGNARDschen Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und Bernsteinsäurediäthylester (VALEUR, *C. r.* **136**, 694; *Bl.* [3] **29**, 685; ACREE, *Am.* **33**, 191; DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2641). Man fügt zu Phenylmagnesiumbromid in Äther krystallisiertes Bernsteinsäureanhydrid, setzt zu dem Gemisch Toluol, vertreibt den Äther, erhitzt 1 Stde. zum Sieden und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1582). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Krystallisiert aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton (V.). F: 208° (V.), 206° (A.), 205—206° (HOU., HA.), 202° (D., L.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (HOU., HA.). — Geht bei der Einw. von siedendem Eisessig in 2.2.5.5-Tetraphenyl-furan-tetrahydrid-(2.3.4.5) (Syst. No. 2377) und bei der Einw. von siedendem Eisessig unter Zusatz von 10% Salzsäure oder Schwefelsäure in 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) über (V.). Auch bei kurzem Kochen mit Acetylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{24}O$ (Syst. No. 2377) (A.). — Mit Schwefelsäure erfolgt Rotfärbung (D., L.; HOU., HA.).

2. ***β.γ-Dioxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzyl-äthylenglykol*** $C_{28}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot(HO)(C_6H_5)C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form, „α-Desoxybenzoinpinakon". *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ in alkoh. Lösung mit Zink bei Gegenwart von Säure oder mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 62), neben „β-Desoxybenzoinpinakon" (s. u.) (WISLICENUS, BLANK, *A.* **248**, 11). In die Lösung von 1 Tl. KOH in 7 Tln. Alkohol trägt man 2 Tle. Zinkstaub und 1 Tl. Desoxybenzoin ein und erwärmt gelinde; die Reaktion ist beendet, sobald die braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergegangen ist; man filtriert dann den Niederschlag ab und krystallisiert ihn wiederholt aus Alkohol um (SAGUMENNY, Ж. **4**, **353**; *B.* **5**, 1102). Bei der Reduktion von Benzoin mit Zink in alkoh. Salzsäure (SA., Ж. **7**, 46; *B.* **7**, 1651). Neben Pyrrolderivaten, durch Erhitzen von Aminocrotonsäureester mit Benzil auf 110—120° und Kochen des Produktes mit Zinkstaub und Eisessig (FEIST, *B.* **35**, 1561). — Flache Nadeln. F: 213° (unkorr.) (SA., Ж. **4**, **354**; **7**, **46**; *B.* **5**, 1102), 212° (F.). 1 Tl. löst sich in 195 Tln. siedendem 90%igem Alkohol (SA., Ж. **4**, 354; *B.* **5**, 1102). 1 Tl. löst sich in 25 Tln. kochendem Eisessig (SA., Ж. **7**, 46). — Zerfällt bei der Destillation zum größten Teil in Desoxybenzoin und Phenylbenzylcarbinol (SA., Ж. **4**, 354; **7**, 46; *B.* **5**, 1102).

b) Niedrigschmelzende Form, „β-Desoxybenzoinpinakon". *B.* Entsteht neben „α-Desoxybenzoinpinakon" beim Eintragen (innerhalb 2 Stdn.) von 120 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 60 g Benzoin und 400 g Eisessig (WISLICENUS, BLANK, *A.* **248**, 9); man läßt die Reaktion noch 19 Stdn. fortdauern, verdünnt dann mit Wasser, stumpft die Essigsäure

[1]) Vgl. die Bezifferung des Fulvens in diesem Band, S. 1283.

durch Soda ab und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand in Aceton gelöst; man läßt die Acetonlösung an der Luft verdunsten und trennt durch Auslesen die Nadeln des „β-Desoxybenzoinpinakons" von den Blättchen oder Prismen des α-Körpers. — Nadeln. F: 172°. 100 Tle. kalten Alkohols lösen 0,7—0,8 Tle. Schwer löslich in kaltem Äther, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in Desoxybenzoin und Phenylbenzylcarbinol.

5. ***α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-α.β-di-p-tolyl-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol, symm. p.p'-Dimethyl-benzpinakon*** $C_{28}H_{26}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot(HO)(C_6H_5)C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Phenyl-p-tolyl-keton mit Zink und Schwefelsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1476). Man kondensiert Benzil und p-Tolylmagnesiumbromid in siedendem Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (ACREE, *B.* **37**, 2762; *Am.* **33**, 189). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduktion von Phenyl-p-tolyl-keton (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 787). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165° (TH., Z.), 164° (E., B.), 163—164° (A.). Leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, schwer in Äther, kaltem Alkohol, kaum in Ligroin (TH., Z.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schmutzigviolette Färbung (A.). — Zersetzt sich beim Schmelzen in Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol (TH., Z.). Wird von Chromsäure leicht in Phenyltolylketon übergeführt (TH., Z.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entstehen Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol (TH., Z.). Bleibt eine alkoh., mit etwas HCl versetzte Lösung des Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich das α-Pinakolin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot(C_6H_5)C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (TH., Z.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—200° wird Wasser abgespalten unter Bildung des β-Pinakolins $(CH_3\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (TH., Z.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150—160° entsteht daneben das α-Pinakolin (TH., Z.). Die Zers. in Wasser und das β-Pinakolin findet auch beim Erhitzen mit konz. Essigsäure auf 180—200° statt (TH., Z.). Das Pinakon bildet mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid keine Ester, sondern zerfällt bei deren Einw. in Wasser und das β-Pinakolin (TH., Z.; A., *Am.* **33**, 190).

6. **α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-α.β-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylenglykol** $C_{30}H_{30}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot(HO)(C_6H_5)C\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2.4-Dimethyl-benzophenon (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 787). — Krystalle. F: 167°.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{32}H_{34}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxy-α.α.δ.δ-tetrabenzyl-butan, α.α.α'.α'-Tetrabenzyl-tetramethylenglykol*** $C_{32}H_{34}O_2 = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Bernsteinsäureanhydrid in analoger Weise wie bei α.δ-Dioxy-α.α.δ.δ-tetraphenyl-butan (S. 1059) (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Zeigt mit H_2SO_4 Rotfärbung.

2. ***2.2'-Bis-[α-oxy-α-benzyl-propyl]-diphenyl*** $C_{32}H_{34}O_2 = HO\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Man kondensiert 2.2'-Diphenacetyl-diphenyl mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Eiswasser (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 308). — Farblose Tafeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 130—131°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin.

Diacetat $C_{36}H_{38}O_4 = C_{32}H_{32}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Blättchen. F: 126—128° (Z., T., *A.* **363**, 308).

8. **α.α-Diphenyl-β.β-dithymolyl-äthan** $C_{34}H_{38}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH\}_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 7,5 g Thymol mit 5 g Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther $(C_6H_5)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ und 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig (BUTTENBERG, *A.* **279**, 332). — Krystalle (aus Eisessig). F: 224°.

Diacetat $C_{38}H_{42}O_4 = C_{34}H_{36}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von α.α-Diphenyl-β.β-dithymolyl-äthan mit Acetylchlorid (B., *A.* **279**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

17. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. 3.8-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen $C_{24}H_{16}O_2$ = HO·[Formel]·OH ($C_6H_5·C$ $C·C_6H_5$).

Dimethyläther $C_{26}H_{20}O_2 = C_{24}H_{14}(O·CH_3)_2$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1-dimethylamino-1.2-diphenyl-acenaphthen beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig (BESCHKE, RÖLLE, STRUM, *A.* **369**, 171). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). — Liefert mit Chromsäure oder mit Bleidioxyd in heißer Essigsäure oder mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung 2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* **369**, 194). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer alkoh. Lösung 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen, in alkal.-alkoh. Lösung 8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-dihydrid-(4.5), mit Natrium und siedendem Amylalkohol 8-Methoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen-tetrahydrid (S. 729) (B., B., S.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{26}H_{20}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune, metallisch glänzende Nadeln (aus Benzol). F: 166° (B., B., S.).

x-Brom-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen $C_{26}H_{19}O_2Br$ = $(CH_3·O)_2C_{10}H_3Br<^{C·C_6H_5}_{C·C_6H_5}$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen in heißem Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* **369**, 207). — Krystalle (aus Eisessig). F: 212°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig x-Brom-2.7-dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin (Syst. No. 814).

x.x.x-Tribrom-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen $C_{26}H_{17}O_2Br_3$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen mit überschüssigem Brom (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* **369**, 208). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 205°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{18}O_2$.

1. ***9.9-Bis-oxyphenyl-fluoren von Smedley*** $C_{25}H_{18}O_2 = {}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(C_6H_4·OH)_2$. *B.* Aus 9.9-Dichlor-fluoren beim Erhitzen mit Phenol (SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1252). — Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln mit 2 Mol. $C_2H_5·OH$, die bei 100° entweichen. F: 223—224°. Löslich in Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure carmoisinrot.

2. ***9.9-Bis-oxyphenyl-fluoren (?) von Graebe, Aubin*** $C_{25}H_{18}O_2$ = ${}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(C_6H_4·OH)_2$ (?). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 5 g Fluorenon mit 7,5 g Phenol und 10 ccm $SnCl_4$ auf 115—120° (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 285). — Rot. Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***9-Phenyl-9-dioxyphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{26}H_{20}O_2$ = $C_6H_4<^{C(C_6H_5)[C_6H_3(OH)_2]}_{CH_2}>C_6H_4$.

Diacetat $C_{30}H_{24}O_4 = C_{26}H_{18}(O·CO·CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 10-Oxo-9-phenyl-9-diacetoxyphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub in Eisessig (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1803). — Farblose Nadeln. F: 212—214°. In konz. Schwefelsäure langsam löslich mit hellgelber Farbe.

2. ***9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{26}H_{20}O_2$ = $C_6H_4<^{C(C_6H_5)(OH)}_{C(C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. einer Suspension von 104 g Anthrachinon in 600 ccm Äther auf eine Lösung von 24 g Magnesium und 165 g Brombenzol in 400 ccm Äther und Zersetzung der Reaktionsmasse mit salzsäurehaltigem Wasser (HALLER, GUYOT, *C. r.* **138**, 327; *Bl.* [3] **31**, 798). Durch Einw. von Phenyloxanthranol auf Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD (H., G., *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 799). — Farblose krystallalkoholhaltige Nadeln (aus Methylalkohol). Das krystallalkoholfreie weiße Pulver schmilzt bei 247° (unkorr.) (H., G., *Bl.* [3] **31**, 798). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H., G., *C. r.* **138**, 328). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv indigoblauer Farbe (H., G., *C. r.* **138**, 328; *Bl.* [3] **31**, 799). Das reine Produkt fluoresciert nicht, doch nehmen

die Lösungen infolge eintretender Reduktion diese Eigenschaft sehr bald an (H., G., *C. r.* **138**, 1251 Anm. 2; *Bl.* [3] **31**, 799 Anm. 2). — 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracendihydrid-(9.10) ist ein starkes Oxydationsmittel: es setzt Jod aus KI in Freiheit und oxydiert viele organische Verbindungen, in 9.10-Diphenyl-anthracen übergehend (H., G., *C. r.* **140**, 284, 344; *Bl.* [3] **33**, 377). Bei der Behandlung der siedenden Eisessiglösung mit alkoh. Salzsäure entsteht 9.10-Dichlor-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (H., G., *C. r.* **138**, 1252; *Bl.* [3] **31**, 800). Durch Einw. von Zinkstaub oder KI auf die siedende Eisessiglösung entsteht 9.10-Diphenyl-anthracen, ebenso durch längeres Kochen der Lösung in käuflichem Nitrobenzol (H., G., *C. r.* **138**, 1252; *Bl.* [3] **31**, 801). Kondensiert sich mit Dimethylanilin und mit Diäthylanilin in siedendem Eisessig leicht zu je 2 stereoisomeren 9.10-Diphenyl-9.10-bis-[dialkylamino-phenyl]-anthracen-dihydriden-(9.10) (H., G., *C. r.* **140**, 284, 344; *Bl.* [3] **33**, 377, 381).

Monomethyläther $C_{27}H_{22}O_2 = C_{26}H_{18}(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus dem Monomethyläther des Phenyloxanthranols und Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD (HALLER, GUYOT, *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 799). — Farblose Krystalle. F: 274° (unkorr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Bei der Behandlung der siedenden Eisessiglösung mit alkoh. Salzsäure entsteht 9.10-Dichlor-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10). Liefert bei der Reduktion 9.10-Diphenyl-anthracen.

3. ***9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{26}H_{20}O_2$ =
$C_6H_4-C(C_6H_5)\cdot OH$
$C_6H_4-C(C_6H_5)\cdot OH$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen des 2.2'-Dibenzoyl-diphenyls in 95 %igem Alkohol mit Zinkstaub und Kalilauge (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2901). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 202—204°. — Wird durch CrO_3 und siedenden Eisessig zu 2.2'-Dibenzoyl-diphenyl oxydiert. Wird durch HI und roten Phosphor bei 200—220° zu 9.10-Diphenyl-phenanthren reduziert. Gibt mit verd. Schwefelsäure + konz. Salzsäure bei 200—220° 10-Oxo-9.9-diphenyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (W., G.; ACREE, *Am.* **33**, 183).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumjodid in Äther; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Essigsäure und extrahiert mit Äther (W., G., *B.* **37**, 2902). — Krystalle. F: 178—170°. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig 2.2'-Dibenzoyl-diphenyl. Geht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) und etwas konz. Salzsäure auf 200° oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid in 10-Oxo-9.9-diphenyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) über (W., G., *B.* **37**, 2903; ACREE, *Am.* **33**, 187).

4. 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{27}H_{22}O_2$ $= C_6H_4\langle{C(C_6H_5)(OH)}\atop{C(C_6H_5)(OH)}\rangle C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündige Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-anthrachinon in siedender ätherisch-benzolischer Lösung (nach GRIGNARD), neben geringen Mengen von 9-Oxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1106). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 9-Oxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) oder auf 10-Oxy-9-oxo-2-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (G., ST.). Durch Oxydation von 2-Methyl-9.10-diphenyl-anthracen oder 2-Methyl-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig (G., ST.). — Farblose Krystalle. F: 240° (unkorr.). Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv indigoblauer Farbe. Wirkt in saurer Lösung stark oxydierend und geht dabei in 2-Methyl-9.10-diphenyl-anthracen über.

Dimethyläther $C_{29}H_{26}O_2 = C_{27}H_{20}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure zu einer siedenden Lösung des 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrids-(9.10) in Methylalkohol (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1110). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol + Methylalkohol). F: 169° (unkorr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

Diäthyläther $C_{31}H_{30}O_2 = C_{27}H_{20}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung des Dimethyläthers (G., ST., *Bl.* [3] **33**, 1110). — Weiße Krystalle. F: 183,5° (unkorr.).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{24}O_2$.

1. ***9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4\langle{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}\atop{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}\rangle C_6H_4$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Anthrachinon in Gegenwart von Äther nach GRIGNARD (PADOVA,

A. ch. [8] **19**, 363). — Weiße Blättchen. F: 184°. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, löslich in den organischen Lösungsmitteln mit violetter Fluorescenz.

2. ***9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_4-C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH\\ C_6H_4-C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH\end{array}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon und 4 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid nach GRIGNARD (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 256). Bei der Reduktion von 2.2'-Diphenacetyl-diphenyl mit Zinkstaub (Z., T., *A.* **363**, 309). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol + Benzin). F: 175°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, heißem Eisessig. — Gibt mit Eisessig und H_2SO_4 9.10-Oxido-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{29}H_{26}O_2$.

1. ***1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(1.2)*** $C_{29}H_{26}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\\ C_6H_5\cdot HC-\!\!-\!\!-\!\!-C(C_6H_5)\cdot OH\end{array}$. *B.* Durch Reduktion von α.β-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan mit Zinkstaub in Eisessig (AUERBACH, *B.* **36**, 935). — Platten und Pyramiden (aus Alkohol + Ligroin). F: 171°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol + konz. Salzsäure 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4).

2. ***1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(2.3)*** $C_{29}H_{26}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC-\!\!-CH_2-\;\;CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot(HO)C\cdot C_6H_5\end{array}$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Man erhitzt α.γ-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan 12 Stdn. mit Eisessig und Zinkstaub, filtriert und versetzt mit Wasser (CARPENTER, *A.* **302**, 225). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Eosinfärbung und Fluorescenz.

b) Hochschmelzende Form, Allo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentandiol-(2.3). *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben der niedrigschmelzenden Form (s. o.) bei der Reduktion von 1 Tl. α.γ-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan mit 20 Tln. 5%igem Natriumamalgam in siedender alkoh. Lösung (CARPENTER, *A.* **302**, 226). — Nädelchen. F: 239° bis 240°. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol, löslich in Äther und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure langsam mit gelber Farbe; allmählich treten Eosinfärbung und Fluorescenz hervor.

7. 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexandiol-(1.2) (?) $C_{30}H_{28}O_2$ =

$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\end{array}$ (?) *B.* Entsteht neben α.γ-Diphenyl-propylalkohol bei der Reduktion von Benzalacetophenon (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 326). — Weiße Krystalle. F: 210—211°. Leicht löslich in Äther, heißem Xylol und Amylalkohol, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. — Liefert durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig eine bei 175—182° schmelzende Verbindung $C_{30}H_{28}O$.

3.6-Dinitro-1.2.4.5-tetraphenyl-cyclohexandiol-(1.2) (?) $C_{30}H_{26}O_6N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\cdot CH(NO_2)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH(NO_2)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\end{array}$ (?). *B.* Durch Reduktion von β-Nitro-α-phenyl-β-benzoyl-äthylen mit Zinkstaub + Salzsäure in Methylalkohol (WIELAND, *B.* **36**, 3019). — Nädelchen (aus wenig Eisessig). F: 218° (Zers.). Sehr wenig löslich. Die Lösung in warmer alkoh. Kalilauge ist gelb.

18. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$.

1. ***9.10-Bis-[2-oxy-phenyl]-anthracen*** $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(C_6H_4\cdot OH)\\ C(C_6H_4\cdot OH)\end{array}\right\}C_6H_4$.

Dimethyläther $C_{28}H_{22}O_2 = C_{26}H_{16}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 9.10-Dioxy-9.10-bis-[2-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub und Eisessig (HALLER, COMTESSE, *C. r.* **150**, 1293). — Gelbe Nadeln (aus Benzol und Eisessig). F: 280—281° (unkorr.). Schwer löslich in den meisten Solvenzien mit violettblauer Fluorescenz.

2. ***9.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen*** $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot OH)\\C(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Dimethyläther $C_{28}H_{22}O_2 = C_{26}H_{16}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub und Eisessig (HALLER, COMTESSE, *C. r.* **150**, 1293). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 279° bis 280° unter Sublimation. Schwer löslich in den meisten Solvenzien mit violettblauer Fluorescenz.

3. ***9.9'-Dioxy-difluorenyl-(9.9')***, ***a.β-Dioxy-a.β-bis-diphenylen-äthan*** $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot(HO)C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$.

Diacetat $C_{30}H_{22}O_4 = C_{26}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus a.β-Dibrom-a.β-bis-diphenylen-äthan (Bd. V, S. 748) und Silberacetat in Gegenwart von Benzol (GRAEBE, STINDT, *A.* **291**, 5). Entsteht neben Bis-diphenylen-äthylen (Bd. V, S. 752) und Diphenylenphenanthron (Syst. No. 663) aus Fluorenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid + Äther (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2156). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt gegen 270° unter Gasentwicklung (K., L.). — Zerfällt mit alkoh. Kali in Fluorenon und Fluorenalkohol (S. 691—692) (K., L.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 100° entsteht Diphenylenphenanthron (K., L.).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{20}O_2$.

1. ***2-Methyl-9.10-bis-[2-oxy-phenyl]-anthracen*** $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot OH)\\C(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$.

Dimethyläther $C_{29}H_{24}O_2 = C_{27}H_{18}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[2-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub und Eisessig (HALLER, COMTESSE, *C. r.* **150**, 1294). — Gelbe Krystallwarzen (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt bei 165—167° (nach vorausgehendem Aufblähen bei 150°). Leicht löslich in Benzol, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln mit violettblauer Fluorescenz.

2. ***2-Methyl-9.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen*** $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot OH)\\C(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$.

Dimethyläther $C_{29}H_{24}O_2 = C_{27}H_{18}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub und Eisessig (H., C., *C. r.* **150**, 1294). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 214—215°. Leicht löslich in Benzol, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln mit violettblauer Fluorescenz.

3. ***1¹.1¹-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-toluol, Phenyl-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Benzyliden-di-β-naphthol, Benzal-di-β-naphthol*** $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen einer mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzten Lösung von 14,4 g β-Naphthol und 5,3 g Benzaldehyd in 80 ccm Eisessig (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 202). — Farblose kandiszuckerähnliche Krystalle. F: 198° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, sonst schwer löslich. — Liefert beim 10-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 200° ms-Phenyl-dinaphthopyran $C_6H_5\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2377).

Diacetat $C_{31}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzal-di-β-naphthol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 203). — Nadeln. F: 199° (korr.). Sehr wenig löslich.

2-Nitro-1¹.1¹-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-toluol, [2-Nitro-phenyl]-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, 2-Nitro-benzal-di-β-naphthol $C_{27}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Stehen von 2,8 g β-Naphthol und 1,5 g o-Nitro-benzaldehyd in Eisessig mit konz. Schwefelsäure (ZENONI, *G.* **23** II, 217). — Krystalle (aus Eisessig oder aus Chloroform-Ligroin). F: 207°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Aceton.

3-Nitro-1¹.1¹-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-toluol, [3-Nitro-phenyl]-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, 3-Nitro-benzal-di-β-naphthol $C_{27}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von 1,5 g m-Nitro-benzaldehyd und 2,8 g β-Naphthol, gelöst in 30 ccm Eisessig, mit 2 ccm rauchender Salzsäure in der Kälte (ZENONI, *G.* **23** II, 218). — Krystalle (aus Eisessig-Aceton oder aus Chloroform-Ligroin). F: 184°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig entsteht ms-[3-Nitro-phenyl]-dinaphthopyran (Syst. No. 2377).

Diacetat $C_{31}H_{23}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-benzal-di-β-naphthol mit Essigsäureanhydrid (ZENONI, *G.* **23** II, 219). — Krystallmasse. F: 242°. Sehr schwer löslich.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_2$.

1. ***9.10-Bis-[α-oxy-benzyl]-anthracen*** $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[CH(OH)\cdot C_6H_5]\\C[CH(OH)\cdot C_6H_5]\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Diäthyläther $C_{32}H_{30}O_2 = C_{28}H_{20}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 9.10-Bis-[α-brom-benzyl]-anthracen in Benzol mit Alkohol (LIPPMANN, FRITSCH, *A.* **351**, 56). — Weiße Krystalle (aus Äther). F: 220°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau.

Monoacetat $C_{30}H_{24}O_3 = C_{28}H_{20}(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 50-stdg. Erhitzen des entsprechenden Diacetats (s. u.) mit 30%iger alkoh. Kalilauge (L., F., *A.* **351**, 54). — Rötliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren bläulichrot.

Diacetat $C_{32}H_{26}O_4 = C_{28}H_{20}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 9.10-Bis-[α-brom-benzyl]-anthracen mit Silberacetat oder wasserfreiem Kaliumacetat oder Natriumacetat (L., F., *A.* **351**, 53). — Krystalle (aus Äther oder Eisessig). F: 252°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol; die Lösungen fluorescieren blau. — Mit heißer alkoh. Kalilauge entsteht das Monoacetat.

Dinitrat $C_{28}H_{20}O_6N_2 = C_{28}H_{20}(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 9.10-Bis-[α-brom-benzyl]-anthracen und $AgNO_3$ (L., F., *A.* **351**, 55). — Lichtgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 177° (unter Aufbrausen). Schwer löslich in Äther, Ligroin, leichter in Benzol, Chloroform. — Beim Erhitzen auf 140—180° entsteht unter Entwicklung von NO und Benzaldehyd Anthrachinon.

2. ***9.9'-Dioxy-di-[anthranyl-(9.9')]-tetrahydrid-(9.10.9'.10'), Bis-[9-oxy-9.10-dihydro-anthranyl-(9)], „Anthrapinakon"*** $C_{28}H_{22}O_2 = \left[H_2C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C(OH)-\right]_2$. *B.* Entsteht neben Dihydroanthranol beim Behandeln von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak; man extrahiert den Zinkstaub nach beendeter Reduktion erst mit Petroläther und dann mit siedendem Xylol, läßt die Xylollösung erkalten, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und krystallisiert ihn aus Benzol um (K. SCHULZE, *B.* **18**, 3034). — Nadeln. Beginnt bei 170° zu sintern und schmilzt unter Zersetzung bei 182°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit Acetylchlorid Dianthranyl $C_{28}H_{18}$.

19. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{24}O_2$.

1. ***α.ε-Bis-[4-oxy-phenyl]-γ-[diphenyl-methylen]-α.δ-pentadien*** $C_{30}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$.

Dimethyläther $C_{32}H_{28}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht unter CO_2-Abspaltung aus Dianisalaceton und Diphenylketen in siedendem Toluol oder beim Zusammenschmelzen von Diphenylketen-Chinolin $C_9H_7N + 2C_{14}H_{10}O$ (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) mit Dianisalaceton (STAUDINGER, *B.* **41**, 1498). — Schwach gelbe, grünlich fluorescierende Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 130° schwefelgelb, schmilzt bei 176,5—177,5°. Die Lösungen sind hellgelb.

2. ***1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(2.6)-diol-(4.5), 4.5-Dioxy-1.2.4.5-tetraphenyl-$\Delta^{2.6}$-dihydrobenzol*** $C_{30}H_{24}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\\C_6H_5\cdot C:CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion des 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadiens-(1.3) mit Eisessig und Zinkstaub (WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 205). — Prismen (aus Alkohol). F: 170—171°. Schwer löslich in Benzol. — Spaltet leicht Wasser ab unter Bildung der Verbindung $C_{30}H_{22}O$ (s. u.). — $KC_{30}H_{23}O_2$. *B.* Durch Kochen von 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(2.6)-diol-(4.5) mit alkoh. Kalilauge (W., L., *A.* **302**, 207). Rote Nadeln. Spaltet bei Einw. von Wasser oder Säuren KOH ab unter Bildung der Verbindung $C_{30}H_{22}O$ (s. u.).

Verbindung $C_{30}H_{22}O$. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(2.6)-diol-(4.5) durch Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure, durch Übergießen mit $POCl_3$, Einwirkung

von Essigsäureanhydrid usw. (W., L., *A.* **302**, 207). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 180—181°. Leicht löslich in Benzol, löslich in 180 Tln. siedendem Alkohol. — Beim Kochen der Verbindung $C_{30}H_{22}O$ mit verd. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz $KC_{30}H_{23}O_2$ (s. o.).

2. **1.2.4.7-Tetraphenyl-cyclooctadien-(3.7)-diol-(1.2) (?), Dypnopinakon**
$C_{32}H_{28}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \\ H_2C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ (?) s. bei Dypnon, Syst. No. 654.

20. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. **10.10'-Dioxy-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-anthranyl-(9)], Dianthranol**
$C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ s. bei
$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, Syst. No. 690.

Dimethyläther $C_{30}H_{22}O_2 = C_{28}H_{16}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dianthranol $C_{28}H_{18}O_2$ in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (H. MEYER, *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 168). — Gelblichbraune bis gelblichgrüne Krystalle mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol). Gibt das Benzol bei 110° ab und wird dabei citronengelb. F: 245°. — Durch Reduktion entsteht Dihydroanthracen, durch Oxydation Anthrachinon.

Diacetat $C_{32}H_{22}O_4 = C_{28}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dianthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ORNDORFF, BLISS, *Am.* **18**, 462; H. M., *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 168). — Gelbe Blättchen oder Nadeln. F: 276—279° (Zers.) (O., B.), 273—275° (M.).

2. **Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{22}O_2$.**

1. ***9.10-Dioxy-9-phenyl-10-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10)***
$C_{30}H_{22}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\C(C_{10}H_7)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Nach der GRIGNARDschen Synthese aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Phenyloxanthranol oder aus Phenylmagnesiumbromid und α-Naphthyl-oxanthranol (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1119). Durch Oxydation des 9-Phenyl-10-α-naphthyl-anthracen-dihydrids-(9.10) mit Kaliumdichromat und Eisessig (G., ST.). — Krystalle (aus Benzol). F: 220°. Verwittert rasch an der Luft. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Ist ein energisches Oxydationsmittel. Liefert mit Zink und Essigsäure 9-Phenyl-10-α-naphthyl-anthracen.

Dimethyläther $C_{32}H_{26}O_2 = C_{30}H_{20}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einer siedenden Lösung des 9.10-Dioxy-9-phenyl-10-α-naphthyl-anthracen-dihydrids-(9.10) in Methylalkohol (G., ST., *Bl.* [3] **33**, 1120). — Krystalle. F: 230° (unkorr.).

Diäthyläther $C_{34}H_{30}O_2 = C_{30}H_{20}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethyläther (G., ST., *Bl.* [3] **33**, 1120). — Farblose Krystalle. F: 239°.

2. ***10.10'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-2-methyl-anthranyl-(9)], Dimethyldianthranol*** $C_{30}H_{22}O_2 =$
$CH_3\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Bis-[10-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthranyl-(9)] $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 690.

3. ***10.10'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-3-methyl-anthranyl-(9)], Dimethyldianthranol*** $C_{30}H_{22}O_2 =$
$CH_3\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Bis-[10-oxo-3-methyl-9.10-dihydro-anthranyl-(9)] $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_3$, Syst. No. 690.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{32}H_{26}O_2$.

1. ***2.5-Dioxy-1.4-dibenzhydryl-benzol. 2.5-Dioxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p-xylol, 2.5-Dibenzhydryl-hydrochinon*** $C_{32}H_{26}O_2 = [(C_6H_5)_2CH]_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dibenzhydryl-chinon mit salzsaurem $SnCl_2$ in Alkohol (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2148). — Prismen (aus Äther). F: 241°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***ω.ω'-Dioxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p-xylol, ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol*** $C_{32}H_{26}O_2 = HO\cdot(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Terephthalsäuredimethylester und Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung unter Rückfluß; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Eiswasser und kocht dann das Gemisch (Ullmann, Schlaepfer, *B.* **37**, 2003). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol). F: 169°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin; löslich in Eisessig mit schwachgelber Farbe. — Durch Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylol. Liefert bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Benzollösung ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylendichlorid, durch Erhitzen mit Anilinhydrochlorid in Eisessiglösung ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-ω.ω'-bis-[4-amino-phenyl]-p-xylol. Mit Phenol und konz. Schwefelsäure in Eisessiglösung entsteht ω.ω.ω'ω.'-Tetraphenyl-ω.ω'-bis-[4-oxy-phenyl]-p-xylol.

Dimethyläther $C_{34}H_{30}O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredimethylester in Benzol und einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Eiswasser und extrahiert mit Benzol (Thiele, Balhorn, *B.* **37**, 1468). Aus ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylendibromid und Natriummethylat oder methylalkoholischem Kali (T., B., *B.* **37**, 1469). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 181—182,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

21. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_2$.

Diphenyl-bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-methan $C_{33}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_6\cdot OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit α-Naphthol (Clough, *Soc.* **89**, 773; Shrimpton, *Chem. N.* **94**, 13). — Nadeln (aus Benzol). F: 209—210° (C.), 208,2—209,2° (Sh.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Petroläther (C.; Sh.). Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe und blauer Fluorescenz (C.; Sh.).

Diacetat $C_{37}H_{28}O_4 = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenyl-bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-methan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Clough, *Soc.* **89**, 774). — Nadeln (aus Aceton). F: 202,5°.

22. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_2$.

9.10-Dioxy-9.10-di-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{34}H_{24}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_{10}H_7)(OH)}_{C(C_{10}H_7)(OH)}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und α-Naphthylmagnesiumbromid (nach Grignard), neben geringen Mengen von 9-Oxy-10-oxo-9-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Guyot, Staehling, *Bl.* [3] **33**, 1115). Aus 9-Oxy-10-oxo-9-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und α-Naphthylmagnesiumbromid (G., St.). — Farblose Krystalle (aus siedendem Toluol), die 1 Mol. Krystalltoluol enthalten. Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, Essigester und siedendem Toluol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit malachitgrüner, in der Hitze in Braun und Schmutzigviolett übergehender und dann verschwindender Farbe. — Ist ein energisches Oxydationsmittel. Geht durch Reduktion mit Zink und Essigsäure in 9.10-Di-α-naphthyl-anthracen über. Liefert beim Sättigen der siedenden Benzollösung mit Chlorwasserstoff 1 oder 2-Chlor-9.10-di-α-naphthyl-anthracen.

23. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$.

1. **ω.ω'-Dioxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl** $C_{38}H_{30}O_2 = HO\cdot(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Man kocht eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid mit Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester und zersetzt das Reaktionsprodukt

mit Wasser (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 1812). Aus ω.ω'-Dichlor-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl durch Wasser in Gegenwart von Pyridin (T., *B.* **40**, 1814). — Krystallpulver (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt bei 160° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 186° klar wird (ROTARSKI, *B.* **41**, 1997). Gibt mit den verschiedenen Lösungsmitteln Krystallverbindungen: aus Benzol bezw. Benzol-Ligroin $C_{38}H_{30}O_2 + C_6H_6$, grobkörniges Krystallpulver; aus Eisessig $C_{38}H_{30}O_2 + 2C_2H_4O_2$, große durchsichtige Krystalle; aus Alkohol $C_{38}H_{30}O_2 + 2C_2H_6O$, prismatische Krystalle (TSCH.). — Geht beim Einleiten von HCl in die Eisessiglösung in ω.ω'-Dichlor-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl, bei Zugabe von Eisessig-HBr-Lösung zu der Eisessiglösung in ω.ω'-Dibrom-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl über (TSCH.). Bildet Carboniumsalze; gibt z. B. mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Lösung, die durch Wasser unter Ausscheidung des Dioxytetraphenylditolyls entfärbt wird (TSCH.).

2. **γ.δ-Dioxy-α.α.γ.δ.ζ.ζ-hexaphenyl-hexan** $C_{42}H_{38}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, *Am.* **31**, 644. — *B.* Bei der Reduktion von β.β-Diphenyl-propiophenon mit Zink und Eisessig (K., *Am.* **29**, 356). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 195°; löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin (K., *Am.* **29**, 356).

24. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_2$.

ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-ω.ω'-bis-[4-oxy-phenyl]-p-xylol $C_{44}H_{34}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol und Phenol in Eisessig mit konz. Schwefelsäure und Eisessig unter Kühlung (ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* **37**, 2007). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 304°. Löslich in Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol.

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Cyclohexantriol-(1.2.3), Hexahydropyrogallol*** $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(OH) \cdot CH(OH)\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH \cdot OH$. *B.* Durch Überleiten von Pyrogalloldämpfen bei 130° über fein verteiltes Nickel in einem raschen Wasserstoffstrom (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1196; *A. ch.* [8] **16**, 92). — Sehr hygroskopische Tafeln. F: 67°. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Cyclohexantriol-(1.3.5), Hexahydrophloroglucin, Phloroglucit*** $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(OH) \cdot CH_2\\CH(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot OH$. *B.* Man trägt innerhalb 2–3 Stdn. 400 g $2^1/_2$%iges Natriumamalgam in eine abgekühlte und durch verd. Schwefelsäure annähernd neutral gehaltene Lösung von 10 g Phloroglucin in 150 g Wasser (W. WISLICENUS, *B.* **27**, 358). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 85° wasserfrei und schmilzt dann bei 184—185°. Destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmeckt süß.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_3$.

1. ***m-Menthantriol-(x.x.x), Trioxy-Verbindung aus Silveterpineol*** $C_{10}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}(OH)_3$. Struktur des Kohlenstoffskeletts: $C\text{—}C<\begin{matrix}C-C\\C-C\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$. *B.* Aus Silveterpineol (S. 55) durch Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (WALLACH, *C.* **1907** II, 982; *A.* **357**, 74). — Dickes, nicht erstarrendes Öl. Kp_{11}: 165°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure ein aldehydartig riechendes, Silberlösung stark reduzierendes Öl.

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexantriol-(1.2.4), p-Menthantriol-(1.2.4)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem Terpinenol-(4) (S. 55) durch Oxydation mit 1 %iger Kaliumpermanganat-lösung bei 0° (WALLACH, *B.* **40**, 594; W., BOEDECKER, *A.* **350**, 169). — Wasserhaltige Krystalle (aus Chloroform); wird bei 130° wasserfrei; schmilzt wasserhaltig bei 116—117°, wasserfrei bei 128—129°; sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen; Kp_{11}: ca. 175° (W., B., *A.* **350**, 169). Löst sich viel schwerer in Chloroform als p-Menthantriol-(1.2.8) (W., B., *B.* **40**, 597). $[\alpha]_D^{??}$ für das Präparat aus Cardamomenöl: +21,24° (in Alkohol; p = 9,60); $[\alpha]_D^{??}$ für das Präparat aus Majoranöl: +20,62° (in Alkohol; p = 10,17). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung neben anderen Säuren aktive und inaktive α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. III, S. 539) (W., *A.* **356**, 210; **362**, 266). Gibt bei der Destillation mit Salzsäure neben etwas p-Cymol Carvenon (W., *B.* **40**, 595; W., B., *B.* **40**, 597, 600).

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexantriol-(1.3.4), p-Menthantriol-(1.3.4)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH_2\cdot CH(OH)}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinenol-(1) (S. 60) durch vorsichtige Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 271). — Krystalle (aus Essigester). F: 120—121° (W., M.). Destilliert im Vakuum bei 173—178° (W., M.). Bedeutend leichter löslich in Essigester als p-Menthantriol-(1.2.8) (W., M.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (W., *A.* **356**, 219; W., M., *A.* **362**, 269). Liefert bei der Destillation mit Salzsäure neben viel p-Cymol p-Menthen-(1)-on-(3) (W., M.).

4. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthan-triol-(1.2.8)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Über stereoisomere p-Menthantriole-(1.2.8) vgl. WAGNER, Ж. **31**, 16.

a) ***Linksdrehendes p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 97—98°*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von linksdrehendem p-Menthandiol-(1.8)-on-(2) (Ketoterpin; Syst. No. 767) mit Natrium und Alkohol (BAEYER, *B.* **31**, 3216). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther oder Chloroform). F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. α_D: —0° 55' (in 20 %iger alkoh. Lösung; l = 100 mm). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung rechtsdrehendes, bei 48—49° schmelzendes Lacton der 3-[Methoäthylol-(3¹)]-heptanon-(6)-säure-(1) $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH - CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2475).

b) ***Rechtsdrehendes p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 117—119°*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von l-α-Terpineol (S. 57) mit 1 %iger Kaliumpermanganatlösung (JERTSCHIKOWSKI, Ж. **28**, 136; *Bl.* [3] **16**. 1585). — F: 117—119°. Kp_{14}: 193—195°. $[\alpha]_D$: +5° 1'.

c) ***Inaktives p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 121—122°*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\substack{CH_2 - CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von dl-α-Terpineol (S. 58) mit „CAROschem Reagens" (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3633). — *Darst.* Man schüttelt 105 ccm geschmolzenes dl-α-Terpineol mit der Lösung von 150 g $KMnO_4$ in 6 Liter Wasser unter Kühlung, filtriert nach einigen Minuten und verdunstet das Filtrat im CO_2-Strom; der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoh. Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert, worauf das Destillat mit Äther gewaschen wird (WALLACH, *A.* **275**, 151; vgl. GINSBERG, *B.* **29**, 1199 Anm. 2). — Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 121—122°; Kp: oberhalb 300°; Kp_{11}: 170—180°; fast unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in heißem Wasser; wird aus der konz. wäßr. Lösung durch Alkali abgeschieden (W., *A.* **275**, 152). — Wird von Permanganat sehr schwer angegriffen (W., *A.* **277**, 118). Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung oxydiert leicht zu dem bei 63° schmelzenden Lacton der 3-[Methoäthylol-(3¹)]-heptanon-(6)-säure-(1) $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH - CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2475) (W., *A.* **275**, 153; **291**, 342). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 200° oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 2 Tle. Wasser) entstehen p-Cymol und Carvenon (W., *A.* **277**, 111). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 110° entsteht das Triacetat des p-Menthantriols-(1.2.8) (GINSBERG, Ж. **29**, 255; *C.* **1897** II, 417); bei 150° bilden sich p-Cymol und das Diacetat des p-Menthen-(8(9))-diols-(1.2)

(S. 753) (G., Ж. 26, 124; *B.* 29, 1199). Behandelt man p-Menthantriol-(1.2.8) mit Acetylchlorid bei 50° und verseift das entstandene Diacetat, so erhält man Pinolhydrat (S. 752) (G., Ж. 28, 130; *B.* 29, 1201). Durch folgeweise Behandlung von p-Menthantriol-(1.2.8) mit Eisessig-Bromwasserstoff und Brom entsteht 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (Syst. No. 613) (W., *A.* 286, 128).

Triacetat $C_{16}H_{26}O_6 = C_{10}H_{17}(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen des inaktiven p-Menthantriols-(1.2.8) (s. o.) mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 110° (GINSBERG, Ж. 29, 255; *C.* 1897 II, 417). — Kp_{20}: 193—195°. — Gibt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck das Diacetat des p-Menthen-(8(9))-diols-(1.2) (S. 753).

5. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexandiol-(1.4), p-Menthan-triol-(1.4.8)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C{<}{\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}}{>}C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 25 g γ-Terpineol (S. 61) in 200 ccm Äther unter Kühlen und Schütteln mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge 4%iger Kaliumpermanganatlösung (BAEYER, BLAU, *B.* 26, 2296). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 95—96°, wasserfrei bei 110—112°. Kp_{20}: 200°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. — Eisessig-Bromwasserstoffsäure erzeugt 1.4.8-Tribrom-p-menthan. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht p-Cymol.

6. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexanol-(1), p-Menthan-triol-(1.8.9)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C{<}{\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation des β-Terpineols (S. 62) mit 1%iger Permanganatlösung (STEPHAN, HELLE, *B.* 35, 2150; WALLACH, RAHN, *C.* 1902 I, 1294). — Prismen (aus Benzol). F: 116—117° (W., R., *C.* 1902 I, 1294), 118—118,5° (ST., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (ST., H.). — Gibt, mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert, 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1) und 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) (ST., H.; vgl. W., R., *A.* 324, 89). Mit Brom und Natronlauge entsteht 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (ST., H.). p-Menthantriol-(1.8.9) liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1 : 2) neben höher siedenden Anteilen eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (s. u.) (W., R., *C.* 1902 I, 1294; *A.* 324, 88).

Verbindung $C_{10}H_{16}O$. *B.* Durch Kochen von p-Menthantriol-(1.8.9) mit verd. Schwefelsäure (1 : 2) (WALLACH, RAHN, *C.* 1902 I, 1294; *A.* 324, 88). — Kp: 217—225°; D: 0,977; n_D^{20}: 1,4930.

7. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexanol-(2), p-Menthan-triol-(2.8.9)*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{\frac{CH_2 —— CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. Aktive Form. *B.* Durch Oxydation des gewöhnlichen Dihydrocarveols (S. 63) mit Permanganat (WALLACH, *A.* 275, 155; 277, 151). — Nicht krystallisierendes Öl. Optisch aktiv (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2146). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure optisch aktives 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(2) (T., S., *B.* 28, 2142). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht aktives Dihydrocarvoxyd $CH_3\cdot CH{<}{\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}}{>}CH\cdot C{<}{\frac{CH_3}{CH_2}}$ (mit O-Brücke zwischen CH und C) (Syst. No. 2364) (WALLACH, *A.* 277, 152; SEMMLER, *B.* 38, 765).

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***1-Methylol-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-diol-(4.6) (?), p-Menthen-(1)-triol-(4.6.7) (?)*** $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C{<}{\frac{CH(OH)\cdot CH_2}{CH —— CH_2}}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Sabinaglycerin (s. u.) bei anhaltendem Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 360, 96). — Flüssig. Kp_{10}: um 200°.

2. ***4-Methylol-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexandiol-(3.4)*** („Sabinolglycerin, Sabinaglycerin") $C_{10}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Sabinol mit $KMnO_4$ unter Eiskühlung (SEMMLER, *B.* 33, 1460). — Krystalle (aus Wasser). F: 152—153° (S.). — Geht bei anhaltendem Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure zunächst in p-Menthen-(1)-triol-(4.6.7) (?) über (WALLACH, *A.* 360, 96). Beim Erwärmen mit sehr verd. Säuren entsteht Cuminalkohol (S.).

```
HO·CH      CH2——C·CH(CH3)2
  |          |  /  |
  |          | /   |          .
HO·CH2·C(OH)—CH——CH2
```

3. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$.

Dioxydihydrosantalol („Santalolglycerin") $C_{15}H_{26}O_3$ =

$H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$
CH_2
HC——$C\cdot CH_3$
CH

B. Aus Rohsantalol $C_{15}H_{23}\cdot OH$ (S. 555) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (2 Atomen O entsprechend) in indifferenten organischen Lösungsmitteln oder in wäßr. Lösung als Nebenprodukt (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1133). — Kp_{10}: 215—220°.

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***1.2.3-Trioxy-benzol, Pyrogallol*** (Pyrogallussäure) $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

Bildung, Darstellung.

B. Bei der trocknen Destillation von Gallussäure (SCHEELE, Sämtliche physische und chemische Werke, herausgeg. von HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 404; BRACONNOT, *A.* **1**, 26; *A. ch.* [2] **46**, 206; PELOUZE, *A.* **10**, 159). Beim Schmelzen von Gallussäure mit Ätznatron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) mit Ätzkali auf 180—190° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* **157**, 136). Durch Erhitzen der Pyrogallol-sulfonsäure-(5) mit verd. Mineralsäuren unter Druck (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 207374; *C.* **1909** I, 1128). — *Darst.* Man destilliert ein Gemenge von 1 Tl. Gallussäure mit 2 Tln. grob gepulvertem Bimsstein im CO_2-Strome (LIEBIG, *A.* **101**, 48). 1 Tl. Gallussäure wird mit 3 Tln. Wasser im Autoklaven auf 200—210° erhitzt; man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (DE LUYNES, ESPERANDIEU, *C. r.* **61**, 487; *A. ch.* [4] **12**, 120; *J.* **1865**, 400). Man erhitzt 10 g Gallussäure mit 30 ccm Glycerin auf 190—200°, solange noch CO_2 entweicht (THORPE, *J.* **1881**, 558). Über Darst. des Pyrogallols aus Gallussäure im großen vgl. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 298.

Physikalische Eigenschaften.

Dünne Blätter und Nadeln. F: 131° (ETTI, *B.* **11**, 1882), 131,5° (STENHOUSE, *A.* **179**, 236), 132,5° (CAZENEUVE, *C. r.* **114**, 1486), 132,5—133,5° (J. SCHMID, nach 3. Aufl. dieses Handbuches, Bd. II, S. 1010), 133—134° (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 336). Kp_{12}: 171,5° (ANSCHÜTZ, *J.* **1887**, 200); siedet nicht unzersetzt bei 292—294° unter 730 mm (J. SCHMID); Kp_{760}: 309° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1185). D_4 (fest): 1,453 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563). Löslich in $2^1/_4$ Tln. Wasser von 13° (BRACONNOT, *A.* **1**, 27). Löslich in Alkohol und Äther (BRA.; PELOUZE, *A.* **10**, 165). Molekulares Lösungsvolumen: I. TRAUBE, *A.* **290**, 59. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 614. Absorptionsspektrum: SORET, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [3] **18**, 344; *J.* **1887**, 348; HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 929). Molekulare Verbrennungswärme 639,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 336), 633,3 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] **13**, 339). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1240. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 318. Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 290. Ist nach der Leitfähigkeitstitration praktisch einbasisch (THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 734). Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] **43**, 542; WERNER, Ж. **18**, 29; DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 81.

Chemisches Verhalten.

Zersetzung von Pyrogallol in Glasflaschen unter der Einw. des Gasglühlichtes: SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1906** I, 696). Verhalten bei Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. Pyrogallol liefert bei elektrolytischer Oxydation in neutraler oder schwach saurer Lösung Purpurogallin (S. 1076—1077) (A. G. PERKIN, F. M. PERKIN, *Soc.* **85**, 244). Die Lösung des Pyrogallols in Alkalien absorbiert unter Bräunung rasch Sauerstoff (DÖBEREINER, *Gilberts Ann. d. Physik* **74**, 410; LIEBIG, *A.* **77**, 107). Diese Eigenschaft wird zur gasanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs verwandt; die zur Absorption dienenden Lösungen werden folgendermaßen dargestellt: man vermischt eine Lösung von 15 g Pyrogallol in 15 ccm Wasser mit 135 ccm einer gesättigten Lösung von Ätzkali in Wasser (W. HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. [Braunschweig

1913 I, S. 132); man wendet auf 50 g Pyrogallol 1 Liter Kalilauge (D: 1,166) an (CLEMENS WINKLERS Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 4. Aufl. von O. BRUNCK [Leipzig 1919], S. 87). Über die Abhängigkeit der Sauerstoffabsorption der alkal. Lösungen[1]) von Konzentration, Temperatur und der Natur des Alkalis vgl. WEYL, ZEITLER, *A.* **205**, 264; WEYL, GOTH, *B.* **14**, 2666; BERTHELOT, *C. r.* **128**, 1066, 1459; VAUBEL, *Z. Ang.* **18**, 391; *Ch. Z.* **28**, 213, 322; vgl. auch SCHAER, *Ar.* **243**, 203. Wärmetönung der Sauerstoffabsorption: BERTHELOT. *C. r.* **133**, 664. Bei der Absorption des Sauerstoffs entsteht etwas Kohlenoxyd (ca. 1—4 Vol.-Proz. des absorbierten Sauerstoffs) (CALVERT, *C. r.* **57**, 873; *A.* **130**, 248; CLOEZ, *C. r.* 57, 875; *A.* **130**, 248; BERTHELOT, *C. r.* **128**, 1066). Bei der Absorption von reinem Sauerstoff wird mehr CO gebildet als bei der Absorption von Luft (BOUSSINGAULT, *C. r.* **57**, 885; *A.* **130**, 249). Lösungen der oben angegebenen Zusammensetzung entwickeln keine merklichen Mengen Kohlenoxyd (HEMPEL; BRUNCK; vgl. auch POLECK, *Fr.* **8**, 451; HEMPEL, *B.* **18**, 278). Über die Produkte, welche bei der Einw. von Sauerstoff auf alkal. Pyrogallollösungen entstehen, vgl. BERTH., *C. r.* **128**, 1459; VAUBEL, *Ch. Z.* **28**, 232. Oxydation durch Luft in Gegenwart von NH_3: RÖSING, *J.* **1858**, 259. Bei der Einw. des Luftsauerstoffs auf eine Lösung von Pyrogallol in Natriumphosphatlösung entsteht Purpurogallin (S. 1076—1077) (LOEW, *J. pr.* [2] **15**, 322). Der Übergang des Pyrogallols in Purpurogallin erfolgt ferner unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1362; *J.* **1882**, 683), Gummi, Malzauszug, Blut, Speichel (STRUVE, *A.* **163**, 162) oder Laccase (BERTRAND, *C. r.* **120**, 267; **122**, 1133). Beim Schütteln von Pyrogallol mit Barytwasser und Luft entsteht sehr glatt Hexaoxydiphenyl (HARRIES, *B.* **35**, 2957). Einw. von Ozon auf die alkal. Lösung des Pyrogallols: BOEKE, *B.* **6**, 486. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert Pyrogallol in Gegenwart von kolloidalem Ferroferrocyanid zu Purpurogallin (WOLFF, *C. r.* **146**, 1217). Reine Ferrosalzlösungen geben mit Pyrogallol nur eine weiße Trübung; enthält die Eisenlösung aber etwas Ferrisalz, so entsteht eine blaue Färbung, die rasch in Braunrot übergeht (JACQUEMIN, *C. r.* **77**, 593; **78**, 155; *Bl.* [2] **21**, 435; vgl. BRACONNOT, *A.* **1**, 28; GMELIN, *Gm.* **2**, 803). Die Reaktion beruht darauf, daß das Pyrogallol sich auf Kosten des Ferrisalzes oxydiert und das entstandene Oxydationsprodukt durch Ferrosalze gebläut wird. Freie Mineralsäuren ändern die blaue Farbe in Rotbraun um (CAZENEUVE, LINOSSIER, *Bl.* [2] **44**, 114); durch wenig Alkali wird die Blaufärbung wiederhergestellt (J.; C., L.). Mit überschüssigem Ferrisalz entsteht Purpurogallin (J., *C. r.* **77**, 593). Bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf Pyrogallol entstehen Purpurogallin und CO_2 (HOOKER, *B.* **20**, 3259). Pyrogallol reduziert Platin-, Gold-, Silber- und Mercurosalzlösungen (BRACONNOT, *A.* **1**, 28; STENHOUSE, *A.* **45**, 3); hierauf beruht seine Anwendung zur Herstellung kolloider Metallösungen (HENRICH, *B.* **36**, 609; GARBOWSKI, *B.* **36**, 1217) und in der Photographie (vgl. EDER, Handbuch der Photographie, 2. Aufl., Tl. II [Halle 1898], S. 59). Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silbernitratlösung oder angesäuerter Permanganatlösung entstehen Purpurogallin. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (GIRARD, *C. r.* **69**, 865; *J.* **1869**, 445; DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**. 1189; *J.* **1882**, 682). Oxydiert man Pyrogallol mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat, so findet sich unter den Oxydationsprodukten Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896 II**, 389). Über Oxydation von Pyrogallol durch Chinon s. u. Pyrogallol wird in wäßr. Lösung von Natriumamalgam nicht angegriffen (THIELE, JÄGER, *B.* **34**, 2842). Beim Leiten der Dämpfe des Pyrogallols bei 130° in einem raschen Wasserstoffstrom über fein verteiltes Nickel entsteht Cyclohexantriol-(1.2.3) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1196; *A. ch.* [8] **18**, 92). Beim Glühen von Pyrogallol mit Zinkstaub tritt Benzol auf (BAEYER, zitiert von KEKULÉ, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 155). Beim Chlorieren von Pyrogallol in Eisessig entstehen je nach den Bedingungen Mairogallol $C_{18}H_7O_{10}Cl_{11}$, Leukogallol $C_{18}H_{10}O_{14}Cl_{12}$ (STENHOUSE, GROVES, *A.* **178**, 235; *Soc.* **28**, 704; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2033) und Trichlorpyrogallol (WEBSTER, *Soc.* **45**, 205). Umsetzung mit Chlorjod bei 300° liefert CCl_4, C_2Cl_6 und CO_2, aber kein Perchlorbenzol (RUOFF, *B.* **9**, 1498). Mit SO_2Cl_2 entstehen je nach der angewandten Menge Monochlor-, Dichlor- und Trichlor-pyrogallol (PERATONER, *G.* **28 I**, 224). Beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom erhält man Tribrompyrogallol (HLASIWETZ, *A.* **142**, 250); bei weiterem Behandeln des Tribrompyrogallols mit Brom und Wasser in der Wärme entsteht Xanthogallol $C_{18}H_4O_6Br_{14}$ (STENHOUSE, *A.* **177**, 191). Wärmewirkung beim Behandeln von Pyrogallol mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] **43**, 544. Bei der Einw. von PBr_5 auf Pyrogallol in Benzol entsteht 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **87**, 863). Pyrogallol verbraucht beim Behandeln mit Jod-Jodkaliumlösung in Gegenwart von Borax etwa 5 Atome Jod (ORLOW, Ж. **38**, 1205; *C.* **1907 I**, 1194). Umwandlung von Pyrogallol beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure: BÖTTINGER, *A.* **202**, 280. Pyrogallol reduziert in alkal. Lösung Stickoxyd im wesentlichen zu Stickoxydul (OPPEN-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand namentlich von HENRICH, KUHN (*Z. Ang.* **29**, 149) und von F. HOFFMANN (*Z. Ang.* **35**, 325) angestellt worden.

HEIMER, *B.* **36**, 1744). Durch KNO_2 und Essigsäure wird Pyrogallol zu Purpurogallin und CO_2 oxydiert (NOELTING; vgl. NIETZKI, STEINMANN, *B.* **20**, 1278; SCHÖNBEIN, *Fr.* **1**, 320). Beim Leiten von nitrosen Gasen in eine eiskalte äther. Lösung von Pyrogallol entsteht neben anderen Produkten 5-Nitro-pyrogallol (BARTH, *M.* **1**, 882; vgl. EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 104). Bei der Einw. von Isoamylnitrit und Essigsäure auf Pyrogallol in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_6H_4O_3$ (S. 1078) (PERKIN, STEVEN, *Soc.* **89**, 802). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BAEYER, *B.* **19**, 163). Bei kurzem Erwärmen von Pyrogallol mit Pyroschwefelsäure (SCHIFF, *A.* **178**, 179) oder konz. Schwefelsäure (DELAGE, *C. r.* **131**, 450) auf dem Wasserbade läßt sich Pyrogallolmonosulfonsäure erhalten; eine Pyrogalloldisulfonsäure wurde durch Einw. von konz. Schwefelsäure + Pyroschwefelsäure auf Pyrogallol gewonnen (D., *C. r.* **132**, 421).

Pyrogallol liefert bei der Alkylierung mit Äthylhalogenid und Kali als Hauptprodukt Pyrogalloltriäthyläther (HERZIG, ZEISEL, *M.* **10**, 150); daneben entstehen 3 oder 4-Äthyl-brenzcatechin-diäthyläther, Äthylpyrogalloltriäthyläther und Diäthylpyrogalloldiäthyläther (?) (S. 1079) (HIRSCHEL, *M.* **23**, 186). Tert. Butylchlorid und Pyrogallol reagieren in Gegenwart von $FeCl_3$ unter Bildung von Di-tert.-butyl-pyrogallol (RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2428). Bei der Einw. von Benzotrichlorid auf eine Lösung von Pyrogallol in siedendem 90%igem Alkohol entsteht 2.3.4-Trioxy-benzophenon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 54661; *Frdl.* **2**, 485). Durch Erhitzen von Pyrogallol mit Benzotrichlorid auf 160° und Auskochen der Schmelze mit Wasser entsteht Pyrogallolbenzein (S. 1080) (DOEBNER, FÖRSTER, *A.* **257**, 60). Einw. von Isoamylnitrit und Essigsäure s. o. Über einen Farbstoff aus Pyrogallol, Glycerin und Schwefelsäure vgl. REICHL, *J.* **1880**, 622. Pyrogallol vereinigt sich in Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd zu 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenylmethan (S. 1202) (CARO, *B.* **25**, 947; KAHL, *B.* **31**, 144; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 1096; NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81). Verhalten von Pyrogallol gegen Formaldehyd und Ammoniak: SPEIER, D. R. P. 99570; *C.* **1899** I, 462. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Knallquecksilber in äther. Pyrogallollösung entsteht in geringer Menge salzsaures Pyrogallolaldehydoxim (2.3.4-Trioxy-benzaldoxim (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1445; ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Die Kondensation von Pyrogallol mit Acetaldehyd in Gegenwart von Salzsäure führt zu einer Verbindung $C_{16}H_{16}O_6$ (S. 1080) und einem amorphen Produkt (KAHL, *B.* **31**, 144; vgl. CAUSSE, *C.* **1887**, 785). Über Verhindungen $C_9H_{10}O_3$ und $C_{21}H_{24}O_6$, die bei der Kondensation von Pyrogallol mit Aceton entstehen, vgl. S. 1080. Über die Kondensation von Pyrogallol mit Benzaldehyd vgl. BAEYER, *B.* **5**, 25, 280; MICHAEL, RYDER, *B.* **19**, 1389; K. HOFMANN, *B.* **26**, 1140; LIEBERMANN, *B.* **37**, 1172, 1178. Behandelt man eine Lösung von Pyrogallol und Acetylaceton in Eisessig mit Chlorwasserstoff, so entsteht 7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2419) (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1206). Analog entsteht mit Methylacetylaceton 7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumchlorid (BÜ., DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1797), mit Benzoylaceton 7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (BÜ., WAGNER, *B.* **34**, 1800), mit [2.4-Diäthoxy-benzoyl]-aceton 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2453) (BÜ., SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4718), mit [2.3.4-Trimethoxy-benzoyl]-aceton 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2455) (BÜ., SCHMID, *B.* **39**, 853), mit Phthalylacetylaceton 7.8-Dioxy-2.4 dimethyl-3 [2-carboxy-benzoyl]-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2626) (BÜ., DESENISS, *B.* **39**, 3666). Chinon oxydiert Pyrogallol in wäßr. Lösung zu Purpurogallin (WICHELHAUS, *B.* **5**, 847; DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **102**. 1072; NIETZKI, STEINMANN, *B.* **20**, 1278). Pyrogallol verbindet sich mit Zuckern in Gegenwart von Salzsäure zu in Wasser leicht löslichen Verbindungen, so mit l-Arabinose zu einer Verbindung $C_{11}H_{14}O_7$, mit d-Glykose zu einer Verbindung $C_{12}H_{16}O_8$ (S. 1081) (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1361). Kondensiert man 2 Mol.-Gew. Pyrogallol mit 1 Mol.-Gew. Vanillin in alkoh. Lösung mittels konz. Salzsäure, so erhält man Pyrogallolvanillein $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$ (ETTI, *M.* **3**, 638). Über eine Verbindung, die beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ auf 80° entsteht, vgl. CARO, *B.* **25**, 2675; LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 1034. Bei der Kondensation von Pyrogallol mit Formanilid in absol. Äther in Gegenwart von $POCl_3$ entsteht salzsaures Pyrogallolaldehydanilin $(HO)_3^{2.3.4}C_6H_2[CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5]^1 + HCl$ (Syst. No. 1604) (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 996). Sättigt man eine Mischung aus 15 g Pyrogallol, 15 g Blausäure, 80 g Benzol und 40 g $AlCl_3$ mit Chlorwasserstoff und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so bildet sich Pyrogallolaldehyd (GATTERMANN, BERCHELMANN, KÖBNER, *B.* **31**, 1768); sättigt man eine Lösung von 10 g Pyrogallol in 30 g Äther, die mit 10 g Blausäure und 2 g $ZnCl_2$ versetzt ist, mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich zunächst das salzsaure Aldimid $(HO)_3C_6H_2\cdot CH:NH + HCl$ aus, das beim Kochen mit Wasser in guter Ausbeute Pyro-

gallolaldehyd liefert (GATTERMANN, KÖRNER, *B.* **32**, 281; G., *A.* **357**, **344**). Beim Erwärmen von Pyrogallol mit Eisessig und Zinkchlorid auf 145° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 151, 538) oder mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht Gallacetophenon $(HO)_3^{2.3.4}C_6H_2(CO\cdot CH_3)^1$ (KNOLL & Co., D. R. P. 105240; *C.* **1900** I, 270; E. FISCHER, *B.* **42**, 1020; vgl. EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 107). Bei heftiger Einw. von stark überschüssigem Acetylchlorid auf Pyrogallol bildet sich vorwiegend Pyrogalloltriacetat (KN. & Co.; vgl. auch NACHBAUR, *A.* **107**, 244). In Gegenwart von Eisenchlorid vereinigt sich Pyrogallol mit Acetylchlorid zu Gallodiacetophenon $(HO)_3C_6H(CO\cdot CH_3)_2$ (NENCKI, *B.* **30**, 1767). Beim Erwärmen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid erhält man je nach den Mengenverhältnissen das Mono-, Di- oder Triacetat (KNOLL & Co., D. R. P. 104663, 105240, 122145; *C.* **1899** II, 1037; **1900** I, 270; **1901** I, 250). Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Mineralsäuren wurde schon in der Kälte Pyrogalloltriacetat erhalten (LEDERER, D. R. P. 124408; *C.* **1901** II, **903**). Beim Erwärmen von Pyrogallol mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid (NENCKI, Ж. **25**, 122; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 857) oder mit Chloracetylchlorid (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 156; *B.* **26** Ref., 589) entsteht ω-Chlor-gallacetophenon. Analog reagiert Pyrogallol mit Dichloressigsäure und Zinkchlorid oder Phosphoroxychlorid (BRUHNS, *B.* **34**, 94). Pyrogallol liefert mit Benzoylchlorid und Pyridin Mono- und Tribenzoat; beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid allein entsteht wenig Monobenzoat, mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid hauptsächlich Dibenzoat neben wenig Tribenzoat (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 105). Mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge entsteht als Hauptprodukt das Tribenzoat (SKRAUP, *M.* **10**, 391; E., H.). Äquimolekulare Mengen Pyrogallol und Benzoesäureanhydrid liefern in der Wärme Monobenzoat (E., H.). Beim Verschmelzen von Pyrogallol mit Benzoesäure, Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 145° entsteht 2.3.4-Trioxybenzophenon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; 50451; *Frdl.* **2**, 481, 483; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 297; vgl. *Schultz, Tab.* No. 770). Dicyan, in eine wäßr. Lösung von Pyrogallol geleitet, erzeugt „Pyrogallolcyanid" $[C_7H_5O_3N]_x$ (S. 1081) (LOEW, *J. pr.* [2] **15**, 326). Pyrogallol liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° Pyrogallolmonocarbonsäure $(HO)_3^{2.3.4}C_6H_2(CO_2H)^1$ und Pyrogalloldicarbonsäure $(HO)_3C_6H(CO_2H)_2$ (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 468). Pyrogallolmonocarbonsäure entsteht ferner beim Kochen von Pyrogallol mit Kaliumdicarbonatlösung (v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 3202). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit Chlorameisenmethylester und Calciumcarbonat in Benzol entsteht Pyrogalloltrikohlensäuretrimethylester $C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$ (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester und Pyridin auf Pyrogallol entstehen Pyrogallol-dikohlensäure-diäthylester und Pyrogallol-trikohlensäure-triäthylester (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 109). Pyrogallol und Chlorameisensäureäthylester reagieren in Gegenwart von Kali unter Bildung der Verbindung $C_6H_3{<}(O)_3{>}C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2954) (BENDER, *B.* **13**, 698). Bei der Einw. von Phosgen auf Pyrogallol in Gegenwart von Soda oder Pyridin entstehen Pyrogallolcarbonat $HO\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ (Syst. No. 2805) und Dipyrogalloltricarbonat $OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 100). Beim Verschmelzen von Pyrogallol mit Salicylsäure und $ZnCl_2$ entsteht 2.3.4.2'-Tetraoxy-benzophenon (Syst. No. 828) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149, 50451; *Frdl.* **2**, 481, 483; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 307). Pyrogallol liefert bei der Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid keine Oxyxanthone (v. KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* **25**, 1654). Bei der Kondensation des Pyrogallols mit Äpfelsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht Daphnetin $(HO)_2C_6H_2{<}^{O\text{---}CO}_{CH:CH}$ (Syst. No. 2532) (v. PECHMANN, *B.* 17, 934). Kondensation von Pyrogallol mit Brenztraubensäure: BÖTTINGER, *B.* **16**, 2404; vgl. HOMOLKA, *B.* **18**, 989. Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrogallol und Acetessigester mit konz. Schwefelsäure entsteht 7.8-Dioxy-4-methyl-cumarin (s. nebenst. Formel) (Syst. No 2532) (WITTENBERG, *J. pr.* [2] **26**, 68; v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2127). Analog kondensiert sich Pyrogallol mit Benzoylessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 7.8-Dioxy-4-phenyl-cumarin (Syst. No. 2536) (v. KOSTANECKI, WEBER, *B.* **26**, 2906), mit Phthalylacetessigester in Eisessig-Chlorwasserstoff zu 7.8-Dioxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2626) (BÜLOW, SIEBERT, *B.* **36**, 482). Aus Pyrogallol, Benzolsulfinsäure und $K_2Cr_2O_7$ entsteht Trioxydiphenylsulfon (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2026). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit Phenylisocyanat auf 100° entsteht Pyrogalloltrikohlensäure-trianilid (SNAPE, *B.* **16**, 2430). Überführung

[Formel: CH_3; C—CH; HO·; CO; O; OH]

[Formel: CH_3; $C{=}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; HO·; O—CO; OH]

von Pyrogallol in Gallocyaninfarbstoffe durch Behandlung seiner Sulfonsäure mit p-Nitroso-diäthylanilin usw.: Farbw. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 203145; *C.* **1908** II, 1792. Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen durch Kondensation von Pyrogallol mit Aminobenzophenon, dessen Alkylderivaten, Tetraalkyldiaminobenzophenonen und Sulfonsäuren derselben, ferner den entsprechenden Thioketonen und Ammoniakderivaten (Auraminen): Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59868; *Frdl.* **3**, 147; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 58689, 61326, 64946; *Frdl.* **3**, 148, 150, 151. Pyrogallol liefert bei der gemeinsamen Oxydation mit p-Amino-dimethylanilinthiosulfonsäure in alkal. Lösung einen Thiazinfarbstoff (NIETZKI, D. R. P. 79172; *Frdl.* **4**, 456). Pyrogallol reagiert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumnitrat unter Bildung von Benzolazopyrogallol (STEBBINS, *B.* **13**, 44; *Am. Soc.* **1**, 466); die Reaktion verläuft jedoch wenig glatt unter starker Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Nebenprodukten (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 66975; *Frdl.* **3**, 637). Die Bildung von Azofarbstoffen erfolgt leicht mit m- und p-Diazo-benzoesäure in mineralsaurer Lösung (Ges. f. chem. Ind.) sowie mit p-Diazo-phenolen und p-Diazo-aminen in alkal. Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 81109, 81376; *Frdl.* **4**, 797, 798). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit Bernsteinsäureanhydrid und Zinkchlorid entstehen Pyrogallolsuccinein $\overline{OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C}[C_6H_2(OH)_3]_2$ (Ring über O) (Syst. No. 2569). Digallacyl $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ (Syst. No. 886) und andere Produkte (v. GEORGIEVICS, *M.* **20**, 450). Beim Erhitzen von 2 Tln. Pyrogallol mit 1 Tl. Phthalsäureanhydrid auf 190—200° entsteht Gallein (Formel I) (BUCHKA, *A.* **209**, 261; vgl. BAEYER, *B.* **4**, 457, 663; *Schultz, Tab.* No. 599). Verschmilzt man 1 Tl. Pyrogallol mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid bei 200°, so resultiert eine braune Schmelze, die sich in Natronlauge mit rötlich brauner Farbe und vorübergehender grüner Fluorescenz löst und die beim Kochen mit Alkohol Gallein liefert (R. MEYER, *B.* **36**, 1562). Erhitzt man Pyrogallol mit Phthalsäureanhydrid

I. [Strukturformel: HO·, OH, OH, ·OH, O, C, O, CO] bezw. [Strukturformel: HO·, OH, OH, O, =O, C=, ·CO_2H] II. [Strukturformel: CO, CO, OH, ·OH, ·OH]

und konz. Schwefelsäure bis auf 160°, so resultiert Anthragallol (Formel II) (SEUBERLICH, *B.* **10**, 42). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit Furfurol und Salzsäure auf 100° entsteht ein schwarzes Kondensationsprodukt, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $C_{22}H_{18}O_9$ entspricht (HOTTER, *Ch. Z.* **17**, 1743; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 26; WEIBEL, ZEISEL, *M.* **16**, 285). Pyrogallol gibt mit Isatinchlorid in Benzol den Dioxybenzol-indol-indigo $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(OH)}{CH=\!=CH}>C\cdot OH$ (FRIEDLÄNDER, SCHULOFF, *M.* **29**, 392). Verbindet sich mit Alloxan zu $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$ (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 107720, 113722, 114904; *C.* **1900** I, 1113; II, 795, 1092). Beim Eintragen von Gallocyanin in eine kalte Lösung von Pyrogallol in 80%iger Schwefelsäure entsteht ein Farbstoff, der gebeizte Baumwolle blau färbt (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 77452; *Frdl.* **4**, 495).

Physiologisches Verhalten.

Pyrogallol schmeckt bitter. Pyrogallol ist ein Blutgift, das wiederholt zu tödlichen Vergiftungen Anlaß gegeben hat. In den Tierkörper eingeführtes Pyrogallol geht teils unverändert (BERNARD, Leçons sur les propriétés physiologiques des liquides de l'organisme, Bd. II [Paris 1859], S. 144 bezw. 148), teils in Form von ätherschwefelsauren Salzen (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 249) in den Harn über. Es wirkt giftig, indem es im Blute Methämoglobin bildet und im Blute und in den Geweben den disponiblen Sauerstoff an sich reißt (KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 777; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin und Wien 1921], S. 511, 584). Literatur über die physiologische Wirkung: JÜDELL, Dissert. [Göttingen 1869]; PERSONNE, *C. r.* **69**, 749; WEDL, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **64** I, 405; NEISSER, *Zeitschr. f. klin. Med.* **1**. 88, STOLNIKOW, *H.* **8**, 276; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 776. Hemmende Wirkung von Pyrogallol auf das Wachstum von Lupinenwurzeln: TRUE, HUNKEL, *Botan. Zentralbl.* **76** [1898], 325. Wirkung auf die Haut s. unter Verwendung.

Verwendung.

Pyrogallol ist einer der am häufigsten gebrauchten photographischen Entwickler. — Über Verwendung von Pyrogallol für Azofarbstoffe vgl. *Schultz, Tab.* No. 62, 84, 158; für

Oxyfluoronfarbstoffe: *Schultz, Tab.* No. 599; für Oxyketonfarbstoffe: *Schultz, Tab.* No. 769, 770. Anwendung in der Pelzfärberei: ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 260. Anwendung zum Braun- und Schwarzfärben der Haare: ULLMANN, Enzyklopädie, Bd. VI [Berlin-Wien 1915], S. 388. — In der Medizin wird Pyrogallol teils als solches, teils in Form von Derivaten zur Behandlung von Psoriasis und anderen Hautkrankheiten benutzt, wirkt aber reizend bezw. ätzend und färbt die Haut schwarz (H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin und Wien 1921], S. 584). Anwendung in der Gasanalyse s. S. 1071.

Analytisches.

Farbenreaktionen. Über die charakteristische Reaktion des Pyrogallols mit Ferrosalzen vgl. S. 1072. Eine wäßrige Pyrogallollösung wird in Gegenwart von Salzen (Na_2SO_4 usw.) durch Jod purpurrot gefärbt (NASSE, *B.* **17**, 1166). Eine wäßr. Lösung von Pyrogallol wird durch salpetrige Säure gebräunt (SCHÖNBEIN, *Fr.* **1**, 319). Pyrogallol gibt mit Weinsäure in konz. schwefelsaurer Lösung eine violette Färbung (MOHLER, *Bl.* [3] **4**, 728; CARLETTI, *C.* **1909 II**, 934). Über Farbenreaktionen mit anderen organischen Säuren in Gegenwart von kalter konz. Schwefelsäure vgl. FENTON, BARR, *C.* **1908** I, 1425. Farbenreaktion mit Natriumdioxyd: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **83**, 713; *G.* **35** II, 432. Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1419. Pyrogallol gibt in wäßr. Lösung bei allmählichem Zusatz zu einer überschüssigen ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine goldgelbe, dann starkbraune, nach 24 Stdn. dunkelrote Färbung (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 301).

Mikrochemische Charakterisierung des Pyrogallols: H. BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg und Leipzig 1895], S. 24.

Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 413.

Bestimmung des Pyrogallols auf jodometrischem Wege: GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1825.

Salze des Pyrogallols.

$NH_4C_6H_5O_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Pyrogallol in Äther (DE LUYNES, ESPERANDIEU, *A. ch.* [4] **12**, 120; *A. Spl.* **8**, 252) oder Benzol (HANTZSCH, *B.* **32**, 3076). Voluminöser Niederschlag. — $Na_3C_6H_3O_3$. Fast farblose Masse. Nur bei Luftabschluß haltbar (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **30**, 83). Lösungs- und Bildungswärme: DE F. — $4C_6H_6O_3 + 3PbO$. *B.* Beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker (STENHOUSE, *A.* **45**, 4). Flockiger Niederschlag. — $C_6H_6O_3 + PbO$. *B.* Durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat (BERZELIUS, *A. ch.* [1] **94**, 304). Weißes Krystallpulver. Liefert mit heißem konz. Ammoniak das Salz $C_6H_6O_3 + 3PbO$. — $SbC_6H_3O_3$. Gleicht dem sauren Salz $HO \cdot SbC_6H_4O_3$ (CAUSSE, BAYARD, *Bl.* [3] 7, 795). — $HO \cdot SbC_6H_4O_3$. Blättchen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (RÖSING, *C. r.* **46**, 1140; *J.* **1858**, 258). Löslich in Halogenwasserstoffsäuren zu den betreffenden Salzen (s. u.) (CAUSSE, BAYARD, *Bl.* [3] 7, 794; CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 550). — $FSbC_6H_4O_3$. Krystalle (C.). — $ClSbC_6H_4O_3$. Krystalle (C.). — $BrSbC_6H_4O_3$ (C.). — $ISbC_6H_4O_3$ (bei 80°). Farblose Krystalle. Färbt sich bei 60° lebhaft rot. Wenig Wasser führt in Oxyjodid verschiedener Zusammensetzung über, viel Wasser löst (C.). — $HO_2C \cdot CO \cdot O \cdot SbC_6H_4O_3$. Mikroskopische farblose Nadeln. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser (C.). — $BiC_6H_3O_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag (CAUSSE, *Bl.* [3] **9**. 705). — Pyrogallol-wismutoxyjodid. Vgl. darüber HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 94287, 100419; *C.* **1898** I, 230; **1899** I, 764.

Verbindung mit Methylamin $C_6H_6O_3 + 2CH_5N$ (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1405). — Verbindung mit Dimethylamin $C_6H_6O_3 + C_2H_7N$. F: 163°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert alkalisch (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058). — Trimethylamin-pyrogallol $C_6H_6O_3 + C_3H_9N$. F: 160° (B. & Co.).

Verbindung mit Hexamethylentetramin $2C_6H_6O_3 + C_6H_{12}N_4$ s. bei Hexamethylentetramin, Bd. I, S. 586.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Pyrogallol.

Purpurogallin, Pyrogallochinon $C_{11}H_8O_5$. Zur Zusammensetzung vgl. A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 194. — *B.* Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silbernitratlösung oder mit angesäuerter Permanganatlösung (GIRARD, *C. r.* **69**, 865; *J.* **1869**, 445; DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1189; *J.* **1882**, 682), mit Chromsäurelösung (WICHELHAUS, *B.* **5**, 848) oder mit Kaliumferricyanid (HOOKER, *B.* **20**, 3260). Durch Einw. des Luftsauerstoffs auf wäßr. Lösungen von Pyrogallol in Gegenwart von Platinschwarz (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1362; *J.* **1882**, 683), Natriumphosphat (LOEW, *J. pr.* [2] **15**, 322), Gummi arabicum (STRUVE, *A.* **163**, 162; DE CL., CH., *C. r.* **94**, 1254; *J.* **1882**, 684), Malzauszug, Blut (STRUVE) oder Laccase (BERTRAND, *C. r.* **120**, 267; **122**, 1133). Durch Oxydation von

Pyrogallol mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von kolloidalem Ferroferrocyanid (WOLFF, *C. r.* **146**, 1217). Durch elektrolytische Oxydation von Pyrogallol in neutraler oder schwach saurer Lösung (A. G. PERKIN, F. M. PERKIN, *Soc.* **85**, 244). Beim Vermischen der konz. wäßr. Lösungen von Pyrogallol und Chinon (WICHELHAUS, *B.* **5**, 847; NIETZKI, STEINMANN, *B.* **20**, 1278). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Gallussäure mit KNO_2 (HOOKER). — *Darst.* Man trägt in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter Abkühlung $NaNO_2$ ein, solange noch NO entweicht und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um (N., STEI.; A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 194). — Rote Nadeln. F: 274—275° (Zers.) (A. G. P., STEV.). Sublimiert unter Zersetzung in granatroten Nadeln (GIRARD). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol und noch leichter in Äther (GI.) oder Chloroform (WI.) mit gelber Farbe (GI.). — Reduziert Goldlösung, Silberlösung (GI.) und alkal. Kupferlösung (STRUVE, *A.* **163**, 165). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphthalin (N., STEI., *B.* **20**, 1279; A. G. P., STEV.). Von Jodwasserstoffsäure wird Purpurogallin in zwei Kohlenwasserstoffe (Kp: 195° und oberhalb 360°) umgewandelt (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1364). Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man aus Purpurogallin eine Verbindung, welche in langen braunen Nadeln krystallisiert und sich mit Ammoniak violett, mit Kali blau färbt (DE CL., CH., *C. r.* **94**, 1364). Beim Kochen von Purpurogallin mit 50%-iger wäßr. Kalilauge entstehen Purpurogallon $C_{11}H_6O_5$ und Isopurpurogallon $C_{11}H_6O_5$ (A. G. P., STEV.). Die zunächst orangerote (A. G. P., STEV.) Lösung in Alkalien wird rasch intensiv blau (GI.), dann grünlich und dunkelgelb (charakteristische Reaktion) (STRUVE, *A.* **163**. 164). Kalkwasser oder Barytwasser färben eine Purpurogallinlösung vorübergehend violettblau (GI.). Purpurogallin löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (GI.; A. G. P., STEV.). Die Lösung des Purpurogallins in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur salpetriger Säure vorübergehend intensiv violett (HOOKER, *B.* **20**, 3260). Die Färbeeigenschaften ähneln denen des Alizarins (A. G. P., STEV.). — Natriumsalz. Zerfließliche Nadeln. Unlöslich, außer in Wasser (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1363). — $KC_{11}H_7O_5$. Rötlichbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe. Wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Purpurogallin zersetzt (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 196). — Bariumsalz. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (DE CL., CH.).

Purpurogallintrimethyläther $C_{14}H_{14}O_5 = C_{11}H_5O_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Purpurogallin, KOH und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 196). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—177°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht eine bei 197—199° schmelzende Säure, wahrscheinlich m-Hemipinsäure.

Acetylpurpurogallintrimethyläther $C_{16}H_{16}O_6 = C_{11}H_4O_5(CH_3)_3(C_2H_3O)$. *B.* Aus Purpurogallintrimethyläther durch Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 197). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 140—143°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraacetylpurpurogallin $C_{19}H_{16}O_9 = C_{11}H_4O(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Zur Zusammensetzung vgl. A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 195. — *B.* Aus Purpurogallin und Essigsäureanhydrid (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1364; *J.* **1882**, 683; NIETZKI, STEINMANN, *B.* **20**, 1279). — Goldglänzende Nadeln. F: 186°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (DE CL., CH.).

Tribenzoylpurpurogallin $C_{32}H_{20}O_8 = C_{11}H_5O_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. Farblose Prismen. F: 212—213°. Fast unlöslich in Alkohol. — Die Einführung einer vierten Benzoylgruppe gelingt nicht (A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 195).

Dibrompurpurogallin $C_{11}H_6O_5Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Purpurogallinlösung mit Brom (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **94**, 1363; *J.* **1882**, 683). — Hellrote Nadeln. F: 202—204° (DE CL., CH.), 204—206° (A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 195). Leicht löslich, außer in Wasser (DE CL., CH.).

Purpurogallon $C_{11}H_6O_5$. *B.* Aus Purpurogallin durch Kochen mit 50%iger wäßr. Kalilauge, neben Isopurpurogallon (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 197). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 262—264°. In Alkohol weniger löslich als Isopurpurogallon. Löslich in Alkalien mit gelber, an der Luft carminrot werdender Farbe, in Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe, die mit Salpetersäure in Orangerot übergeht. — Mit alkoh. Bleiacetat entsteht eine gelbe Fällung, mit alkoh. Eisenchlorid eine bräunlichschwarze Färbung. Alkoh. Kaliumacetat bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz.

Anhydrodiacetylpurpurogallon $C_{15}H_8O_6 = C_{11}H_2O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Purpurogallon und Acetanhydrid (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 198). — Farblose Nadeln. F: 174—176°. Schwer löslich in Alkohol.

Isopurpurogallon $C_{11}H_6O_5$. *B.* Aus Purpurogallin beim Kochen mit 50%iger wäßr. Kalilauge, neben Purpurogallon (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 198). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: über 300°. In Alkohol leichter löslich als Purpurogallon, dem es in allen übrigen Eigenschaften gleicht.

Anhydrodiacetylisopurpurogallon $C_{15}H_8O_6 = C_{11}H_2O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isopurpurogallon und siedendem Acetanhydrid (A. G. P., STEV., *Soc.* **83**, 198). — Farblose Nadeln. F: 280—282°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Acetanhydrid.

Verbindung $C_6H_4O_3$ [vielleicht 3-Oxy-benzochinon-(1.2)]. *B.* Aus 20 g Pyrogallol in 200 ccm Alkohol mit 5 ccm Eisessig und 20 ccm Isoamylnitrit unter Kühlung (A. G. Perkin, Steven, *Soc.* **89**, 802). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206—208° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Orangebraun löslich in Alkali. — Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Pyrogallol, bei der Acetylierung in Gegenwart von Zinkstaub Pyrogalloltriacetat. Beim Kochen mit Wasser entsteht Purpurogallin.

Acetylderivat $C_8H_6O_4 = C_6H_3O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4O_3$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (A. G. P., Stev., *Soc.* **89**, 804). — Farblose Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). Beginnt gegen 273°, sich schwarz zu färben; zersetzt sich bei 283—285°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln; unlöslich in kalten Alkalien.

Mairogallol $C_{18}H_7O_{10}Cl_{11}$. *Darst.* Man leitet Chlor in ein abgekühltes Gemisch von 5 g Pyrogallol und 10 ccm Eisessig, bis eine orangerote Lösung entsteht. Dann erhitzt man die Flüssigkeit auf 70°, leitet noch 20 Minuten Chlor ein, kühlt die Flüssigkeit rasch ab, fügt 3 ccm konz. Salzsäure hinzu und leitet noch 1 Stde. lang Chlor hindurch. Nach 24-stdg. Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und aus 5 Tln. kochendem Eisessig umkrystallisiert (Stenhouse, Groves, *A.* **179**, 237). Man behandelt eine mit Wasser gekühlte Lösung von 15 g Pyrogallol in 45 g 60%iger Essigsäure ca. 20 Minuten mit Chlor und läßt 24 Stdn. stehen, worauf ein Teil des Mairogallols auskrystallisiert; der Rest scheidet sich auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure aus (Webster, *Soc.* **45**, 208). — Monoklin prismatisch (Lewis, *A.* **179**, 244; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 282). Schmilzt unter Bräunung bei 190° (St., G.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, fast unlöslich in kalter Essigsäure (D: 1,045), unlöslich in CS_2 und Ligroin (St., G.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig (St., G.). — Wird von Zinkstaub und Wasser zu Trichlorpyrogallol reduziert (Hantzsch, Schniter, *B.* **20**, 2037).

Leukogallol $C_{18}H_{10}O_{14}Cl_{12}$. *Darst.* Ein Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig wird in der Kälte mit Chlor gesättigt, dann fügt man 10 ccm (Hantzsch, Schniter, *B.* **20**, 2035) konz. Salzsäure hinzu und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch. Der entstandene Niederschlag wird mit Benzol gewaschen, in Äther gelöst und die filtrierte äther. Lösung mit $^1/_2$ Vol. Benzol vermischt (Stenhouse, Groves, *A.* **179**, 241). — Nadeln. Schmilzt unter Entwicklung von HCl und Wasser bei 104° (St., G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Äther, unlöslich in CS_2 und Petroläther, wenig löslich in kochendem Benzol (St., G.). — Wird von Zinkstaub und Wasser zu Trichlorpyrogallol reduziert (H., Sch.).

Xanthogallol $C_{18}H_4O_6Br_{14}$. *B.* Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol mit Brom und Wasser (Stenhouse, *A.* **177**, 191). — *Darst.* Man trägt nach und nach 1 Tl. Pyrogallol in 1 Tl. Brom ein, gibt dann 30 Tle. Wasser hinzu, schüttelt bis zu völliger Lösung um und erwärmt 10 Minuten lang auf 70—80°; der Niederschlag wird aus CS_2 umkrystallisiert (St., *A.* 177, 191). — Gelbe Blättchen. F: 122° (St.). Sublimiert bei 130° teilweise unzersetzt (Theurer, *A.* **245**, 335). Leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol, schwerer in Ligroin (St.). Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser (St.). Krystallisiert aus konz. Salpetersäure unzersetzt (T.). — Beim Behandeln der äther. Lösung des Xanthogallols mit Sodalösung entsteht Xanthogallolsäure $C_{18}H_7O_9Br_{11}$ (St.). Bei der Einw. von Natronlauge auf Xanthogallol erhält man eine Verbindung $C_6H_2Br_6$ (?) und eine Säure $C_5H_4O_3Br_2$ (T.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Xanthogallol wurden die Verbindungen $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot C_2H_5)_6$ und $C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$ erhalten (T.). Analog entsteht mit Methylalkohol und Bromwasserstoff die Verbindung $C_{18}H_4O_3Br_{14}(O\cdot CH_3)_6$ (T.). Xanthogallol und Anilin reagieren in Eisessig unter Bildung der Verbindung $C_{18}H_5O_6Br_{11}(NH\cdot C_6H_5)_4$ (T.).

Verbindung $C_{24}H_{22}O_9Cl_3Br_{11} = C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. Xanthogallol in 2 Tln. Methylalkohol (Theurer, *A.* **245**, 337). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 86°. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge die Verbindung $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$, beim Stehen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_9Br_{14} = C_{18}H_4O_3Br_{14}(O\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine abgekühlte methylalkoholische Lösung von Xanthogallol (Theurer, *A.* **245**, 339). — Prismen (aus Methylalkohol oder Eisessig). F: 113°. — Gibt mit Natronlauge die Verbindung $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$.

Verbindung $C_{30}H_{34}O_9Cl_3Br_{11} = C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot C_2H_5)_6$. *B.* Aus Xanthogallol, Alkohol und Chlorwasserstoff (Theurer, *A.* **245**, 338). — Prismen. F: 75°. — Liefert beim Stehen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$.

Verbindung $C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gekühlte alkoh. Lösung von Xanthogallol [neben der Verbindung $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot C_2H_5)_6$] oder bei mehrstündigem Stehen der Verbindungen $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot CH_3)_6$ oder $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot C_2H_5)_6$ mit konz. Schwefelsäure (THEURER, *A.* **245**, 343). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroin. — Liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff die Verbindung $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot C_2H_5)_6$.

Verbindung $C_8H_8O_4Br_4 = C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. der Verbindung $C_{18}H_4O_3Br_{14}(O\cdot CH_3)_6$ oder $C_{18}H_4O_3Cl_3Br_{11}(O\cdot CH_3)_6$ mit 2,5 Tln. Natronlauge und 25 Tln. Wasser; die filtrierte Lösung wird durch konz. Salzsäure zersetzt (THEURER, *A.* **245**, 339). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin und Wasser. — Liefert mit rauchender Schwefelsäure die Verbindung $C_6H_2O_3Br_4$. Mit Anilin (+ Essigsäure) entsteht die Verbindung $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2 + C_6H_5\cdot NH_2$. Durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff wird die Verbindung $C_6HClBr_4(O\cdot CH_3)_4$ gebildet.

Verbindung $C_{14}H_{15}O_4NBr_4 = C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2 + C_6H_5\cdot NH_2$. *B.* Aus $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$ und Anilin in essigsaurer Lösung (THEURER, *A.* **245**, 341). — Krystalle (aus Alkohol).

Verbindung $C_6H_2O_3Br_4$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$ in rauchender Schwefelsäure; man gießt in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisiert ihn aus verd. Alkohol um (THEURER, *A.* **245**, 342). — Feine Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmilzt gegen 65°. Stark sauer. Sehr leicht zersetzlich.

Verbindung $C_{10}H_{13}O_4ClBr_4 = C_6HClBr_4(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$ (THEURER, *A.* **245**, 341). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 77°. — Geht durch verd. Alkalien wieder in $C_6H_2O_2Br_4(O\cdot CH_3)_2$ über.

Anilinderivat des Xanthogallols $C_{42}H_{29}O_6N_4Br_{11} = C_{18}H_5O_6Br_{11}(NH\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 5 g Xanthogallol in 25 g Eisessig mit 5 g in wenig Eisessig gelöstem Anilin (THEURER, *A.* **245**, 336). — Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol und in Alkalien.

p-Toluidinderivat des Xanthogallols $C_{46}H_{37}O_6N_4Br_{11} = C_{18}H_5O_6Br_{11}(NH\cdot C_7H_7)_4$. *B.* Aus Xanthogallol und p-Toluidin in eisessigsaurer Lösung (THEURER, *A.* **245**, 336). — Krystalle (aus Alkohol).

Xanthogallolsäure $C_{18}H_7O_9Br_{11}$. *B.* Man schüttelt eine kalt gehaltene Lösung von 1 Tl. Xanthogallol in 10 Tln. Äther mit 2 Tln. einer kaltgesättigten Sodalösung; es scheidet sich das Natriumsalz ab, das man in 8 Tln. Wasser verteilt und durch verd. Schwefelsäure zersetzt (STENHOUSE, *A.* 177, 194). — Lange Nadeln. F: 130° (ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol und CS_2, wenig in Ligroin (ST.). Unlöslich in Wasser (THEURER, *A.* **245**, 345). Nimmt sehr leicht Wasser auf und krystallisiert dann in verschiedenen Formen (T.). — Liefert beim Erwärmen mit Anilin und Alkohol Oxanilid und die Verbindung $C_{18}H_7O_9Br_{11} + 8C_6H_5\cdot NH_2$ (T.). — Natriumsalz. Hellgelbe Blättchen. In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht in Alkohol. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge (ST.). — $Ba_3(C_{18}H_4O_9Br_{11})_2$ (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2038).

Verbindung der Xanthogallolsäure mit Anilin $C_{66}H_{63}O_9N_8Br_{11} = C_{18}H_7O_9Br_{11} + 8C_6H_5\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Xanthogallolsäure mit Anilin (THEURER, *A.* **245**, 346). — Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Verbindung der Xanthogallolsäure mit p-Toluidin $C_{74}H_{79}O_9N_8Br_{11} = C_{18}H_7O_9Br_{11} + 8C_7H_7\cdot NH_2$. *B.* Aus alkoh. Xanthogallolsäurelösung und p-Toluidin (THEURER, *A.* **245**, 347). — Blättchen.

Triacetylderivat der Xanthogallolsäure $C_{24}H_{13}O_{12}Br_{11} = C_{18}H_4O_6Br_{11}(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Xanthogallolsäure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2038). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_6H_2Br_6$ (?), vielleicht Hexabromdihydrobenzol. *B.* Beim Eintragen von Natronlauge in mit Wasser übergossenes Xanthogallol, neben der Säure $C_5H_4O_3Br_2$: man schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Äther und löst den Rückstand in wenig Alkohol (THEURER, *A.* **245**, 348). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Eisessig. Ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig.

Säure $C_5H_4O_3Br_2$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_6H_2Br_6$ beim Eintragen von Natronlauge in mit Wasser übergossenes Xanthogallol; man übersättigt die alkal. Lösung mit Salzsäure und extrahiert mit Äther (THEURER, *A.* **245**, 349). — Feine Nadeln. F: 124°. — $BaC_5H_2O_3Br_2 + 3H_2O$. Blätter (aus Wasser + Alkohol).

Verbindung $C_{14}H_{22}O_3$, vielleicht Diäthylpyrogalloldiäthyläther $(C_2H_5)_2C_6H(OH)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Äthylierung des Pyrogallols mit Äthylhalogenid und Kali (HIRSCHEL, *M.* **23**, 193). — Kp_{15}: 149—150°.

Pyrogallolbenzein $C_{38}H_{24}O_{11}$ =
$(HO)_2C_6H_2<\frac{C(OH)(C_6H_5)}{O}>C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_2<\frac{C(OH)(C_6H_5)}{O}>C_6H_2(OH)_2$ (?) [unter $C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_2$: $-O\cdot O-$]. *B.* Man erhitzt unter stetem Rühren ein Gemisch von 50 g Pyrogallol mit 45 g Benzotrichlorid allmählich auf 160° und kocht die erhaltene Schmelze mit Wasser aus (DOEBNER, FÖRSTER, *A.* **257**, 61). — Dunkelgrüne cantharidenglänzende Krystalle mit $5H_2O$ (aus heißem Eisessig). Wird bei 110° wasserfrei. Erscheint in durchfallendem Lichte rot. Fast unlöslich in Wasser, Petroläther, CS_2, Benzol und kaltem Eisessig, leichter löslich in Alkohol, Äther, heißem Chloroform und in heißer Natriumacetatlösung. Löst sich in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten und Ammoniak. Die neutrale Lösung ist blauviolett; durch wenig Alkali wird eine kornblumenblaue Färbung hervorgerufen. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu Hexaoxytriphenylmethan $C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$ (Syst. No. 604) reduziert.

Tetraacetylderivat $C_{46}H_{32}O_{15} = C_{38}H_{20}O_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Hellrote Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 208°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (DOEBNER, FÖRSTER, *A.* **257**, 63).

Anhydrotetraisovalerylderivat $C_{58}H_{54}O_{14} = C_{38}H_{18}O_6[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_4$. Rote, grünlich schimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 227—228° (DOEBNER, FÖRSTER).

Tetrabenzoylderivat $C_{66}H_{40}O_{15} = C_{38}H_{20}O_7(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. Dünne rote Prismen mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: 251°; kaum löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (DOEBNER, FÖRSTER).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_6$. *B.* Beim Zufügen von Acetaldehyd (½ Mol.-Gew.) und konz. Salzsäure zur Lösung von Pyrogallol in Wasser (KAHL, *B.* **31**, 145). — Nadeln oder Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus 50%igem Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Methylalkohol, Essigester mit gelbbrauner Farbe, leichter in verd. Alkohol. Schwer löslich in Carbonaten mit gelbbrauner Farbe. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösung in Ätzalkalien färbt sich an der Luft rot, dann gelbbraun.

Gallacetonin $C_9H_{10}O_3$ (?), vielleicht identisch mit der Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ von FABINYI, SZÉKI (s. u.). — *B.* Beim Übergießen eines Gemenges aus 1 Tl. Aceton und 2 Tln. Pyrogallol mit einigen Tropfen $POCl_3$ (WITTENBERG, *J. pr.* [2] **26**, 76). — Wetzsteinartige Krystalle (aus Alkohol von 10—15%). Bräunt sich, ohne zu schmelzen, gegen 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive, später verblassende, dunkel purpurrote Färbung. Bleizucker erzeugt einen grünlichen Niederschlag, der beim Schütteln ziegelrot wird.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_9O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. Blättchen (W., *J. pr.* [2] **28**, 77).

Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ (?) = $(HO)_3C_6\begin{cases}C(CH_3)_2\\C(CH_3)_2\\C(CH_3)_2\end{cases}C_6(OH)_3$ (?), vielleicht identisch mit der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ von WITTENBERG (s. o.). — *B.* Durch 6/4-stdg. Erhitzen von Pyrogallol mit Aceton, Eisessig und rauchender Salzsäure auf 145° (FABINYI, SZÉKI, *B.* **38**, 3527). — Krystalle (aus Eisessig + wenig verd. Salzsäure). Färbt sich bei 240° bräunlich. F: 260° bis 265° (Zers.). Die Lösung in Alkalien ist grünlich braun.

Hexaacetylderivat $C_{33}H_{36}O_{12}$ (?) = $C_{21}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (?). Blättchen (aus Methylalkohol). F: 247—248°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, unlöslich in Eisessig, Benzol. Die alkoh. Lösung wird beim Kochen mit Alkalien grünlich braun (F., Sz., *B.* **38**, 3528).

Hexabenzoylderivat $C_{63}H_{48}O_{12}$ (?) = $C_{21}H_{18}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_6$ (?). Blättchen (aus Eisessig + Nitrobenzol + Alkohol). F: 289°; schwer löslich in heißem Eisessig, Alkohol; schwer verseifbar (F., Sz., *B.* **38**, 3529).

Dibromderivat der Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ (s. o.), $C_{21}H_{22}O_6Br_2$ (?) = $C_{21}H_{16}Br_2(OH)_6$ (?). Nadeln. F: 197—200° (Zers.); leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol; die Lösung in Alkalien ist anfangs intensiv rot, dann gelbrot (F., Sz., *B.* **38**, 3529).

Hexaacetylderivat $C_{33}H_{34}O_{12}Br_2$ (?) = $C_{21}H_{16}Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (?). Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 260°; ziemlich schwer verseifbar; die Lösung in alkoh. Kali ist anfangs rötlich, dann gelblichgrün (F., Sz., *B.* **38**, 3530).

Verbindung $C_{24}H_{30}O_6$ (?) = $(HO)_3C_2\begin{cases}C(CH_3)(C_2H_5)\\C(CH_3)(C_2H_5)\\C(CH_3)(C_2H_5)\end{cases}C_6(OH)_3$ (?). *B.* In kleiner Menge durch 3/4-stdg. Erhitzen von Pyrogallol mit Methyläthylketon, Eisessig und rauchender Salzsäure auf 145° (FABINYI, SZÉKI, *B.* **38**, 3530). — Krystalle (aus Eisessig + verd. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 260° unter Zers. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Hexaacetylderivat $C_{36}H_{42}O_{12}$ (?) = $C_{24}H_{24}(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (?). Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 212° (F., Sz., *B.* **38**, 3530).

„Arabinosepyrogallol" $C_{11}H_{14}O_7$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von Arabinose und Pyrogallol mit Chlorwasserstoff (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1361). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich gegen 240°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

„Glykosepyrogallol" $C_{12}H_{16}O_8$. *B.* Wie bei Arabinosepyrogallol (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **27**, 1361). — Amorphes Pulver.

„Pyrogallolcyanid" $(C_7H_6O_3N)_x$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine wäßr. Pyrogallollösung (LOEW, *J. pr.* [2] **15**, 326). — Krystallinischer Niederschlag. Wenig beständig. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°. Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Pyrogallol, CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure.

Funktionelle Derivate des Pyrogallols.

1.2-Dioxy-3-methoxy-benzol, Pyrogallol-1-methyläther $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure bis auf 230° (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 507). Man methyliert Pyrogallol mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (HER., P., *M.* **25**, 811) oder mit Dimethylsulfat und wäßr. Natronlauge (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 232) und trennt das entstandene Gemisch von Pyrogallol-1-methyläther und -2-methyläther in Form der zugehörigen Diacetate, die man darauf mit Schwefelsäure verseift (HER., P., *M.* **25**, 811). — Nadeln. F: 38—41°; Kp_{48}: 163—164° (unkorr.) (HER., P., *M.* **25**, 813); Kp_{15-16}: 146—147° (unkorr.) (HER., P., *M.* **25**, 507).

1.3-Dioxy-2-methoxy-benzol, Pyrogallol-2-methyläther $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 85—87° (unkorr.); Kp_{24}: 154—155° (unkorr.) (HER., P., *M.* **25**, 815).

1-Oxy-2.3-dimethoxy-benzol, Pyrogallol-1.2-dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch wiederholtes Erhitzen der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure bis auf 200° (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 661; *M.* **25**, 513). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 233° bis 234° (unkorr.); Kp_{17}: 124—125° (unkorr.) (H., P., *M.* **25**, 513). — Verbindung mit Pikrinsäure. Gelbe Nadeln. F: 65—70° (unkorr.); zersetzt sich beim Umkrystallisieren (H., P., *M.* **25**, 517).

2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol, Pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *V.* Im Scheiböl (JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **31**, 480). — *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol auf 150—160° (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 336; vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 234; ROSAUER, *M.* **19**, 557). Aus Pyrogalloltrimethyläther oder aus Trimethyläthergallussäuremethylester durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in wäßr. oder alkoh. Lösung unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 162658; *C.* **1905** II, 1061). Aus 3.5-Dimethyläther-gallussäure (Syringasäure) durch Erhitzen bis auf 270° (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 235). Bei der trocknen Destillation des Buchenholzes, findet sich daher im Buchenholzkreosot (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 333). — Reindarstellung durch Überführung in Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-kohlensäureäthylester: ROSAUER, *M.* **19**, 557. — Prismen (aus Wasser). Monoklin holoedrisch (TACCONI, *Z. Kr.* **37**, 399). F: 54,8° (G., H.), 55—56° (Basler Chem. Fabr.). Kp: 262,7° (GR., HESS), 258° (Basler Chem. Fabr.). 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 1,75 Tle. (GR., HESS). — Geht beim Behandeln mit Kaliumdichromat und Eisessig oder mit Chlor, Salpetersäure, Eisenchlorid usw. in Cörulignon (s. nebenstehende Formel) über (A. W. H.). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 100° in Methylchlorid und Pyrogallol (A. W. H.). Liefert durch Erhitzen mit Chloroform und NaOH in geringer Menge Syringaaldehyd $(HO)^4(CH_3\cdot O)_2^{3.5}C_6H_2(CHO)^1$ (GR., MARTZ, *B.* **36**, 1032). Gibt mit Benzoylchlorid Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat, bei Gegenwart von $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ unter teilweiser Entmethylierung Pyrogallol-3-methyläther-1.2-dibenzoat (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 539). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_8H_{10}O_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 53° (v. GOEDIKE, *B.* **26**, 3045), 61° (GR., HESS).

$CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$ / O: ⟨ ⟩ = ⟨ ⟩ :O / $CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$

1.2.3-Trimethoxy-benzol, Pyrogalloltrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Pyrogallol (WILL, *B.* **21**, 607) oder Pyrogallol-1.2-dimethyläther (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 516) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge. — *Darst.* Aus Pyrogallol durch Dimethylsulfat in 40%iger Natronlauge (ULLMANN, *A.* **327**, 116). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch (FOCK, *Z. Kr.* **17**, 581). F: 45° (H., Po.), 47° (W.). Kp: 235° (korr.) (W.); Kp_{760}: 241° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1189). D_{45}^{45}: 1,1118; D_{75}^{75}: 1,0987; D_{100}^{100}: 1,0925 (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (W.). Magnetisches Drehungsvermögen:

P., *Soc.* **69**, 1241. — Beim Übergießen mit Salpetersäure (D: 1,205) entstehen 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther und 2.6-Dimethoxy-chinon (W.).

1.2-Dioxy-3-äthoxy-benzol oder 1.3-Dioxy-2-äthoxy-benzol, Pyrogallol-1 oder 2-äthyläther $C_8H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pyrogallol mit 3 Mol.-Gew. Ätzkali und 3 Mol.-Gew. äthylschwefelsaurem Kalium und absol. Alkohol auf 100° entstehen Pyrogallolmono-, di- und triäthyläther (BENEDIKT, *B.* **9**, 125; A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 798). Das Gemisch wird mit Wasser destilliert, wodurch aller Triäthyläther und ein Teil des Diäthyläthers übergehen. Den nicht flüchtigen Rückstand schüttelt man mit Äther aus, verdunstet den Äther, kocht den Rückstand mit Benzol aus und destilliert ihn endlich, wobei noch Pyrogalloläther übergehen. Die verschiedenen Destillate scheiden beim Stehen Krystalle von Mono- und Diäthyläther aus, die man mit kaltem Benzol behandelt. Dadurch geht der Diäthyläther in Lösung, den man aus sehr verd. Alkohol umkrystallisiert. Den Monoäthyläther krystallisiert man aus heißem Benzol um. Die Anteile, welche den Triäthyläther enthalten, behandelt man mit Kalilauge, die nur den Mono- und Diäthyläther löst (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 212). — Nadeln. F: 95° (B.; A. W. H.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (B.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther (B.; A. W. H.). Leicht löslich in verd. Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol (W., B.). — Wird von Oxydationsmitteln heftig angegriffen (A. W. H.). Die alkal. Lösungen bräunen sich rasch an der Luft (W., B.; A. W. H.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung entsteht Nitropyrogallolmonoäthyläther (W., B.). — Pyrogallolmonoäthyläther gibt mit Ferrosalzlösungen eine blauviolette Färbung (A. W. H.).

Mit vorstehender Verbindung wahrscheinlich identisch ist ein **Pyrogallolmonoäthyläther**, der aus Pyrogallol durch Äthyljodid in alkal.-alkoh. Lösung entsteht (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 133). — F: 102—104°.

2-Oxy-1.3-diäthoxy-benzol, Pyrogallol-1.3-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogalloltriäthyläther oder aus Triäthyläthergallussäure durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in wäßr. oder alkoh. Lösung unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 162658; *C.* **1905 II**, 1061). Weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 79° (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 800), 79—80° (Basler Chem. Fabr.). Kp: 263—265° (Basler Chem. Fabr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (BENEDIKT, *B.* **9**, 126). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in verd. kaltem Alkohol (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 214). — Wird von Oxydationsmitteln in Tetraäthoxydiphenochinon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 850) übergeführt (A. W. H.). Beim Behandeln der äther. Lösung des Diäthyläthers mit Salpetersäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt worden ist, entstehen Nitropyrogalloldiäthyläther und eine Verbindung des Tetraäthoxydiphenochinons mit Salpetersäure $C_{20}H_{24}O_6 + HNO_3$ (W., B.). — Pyrogalloldiäthyläther liefert mit konz. Natronlauge eine krystallisierte Verbindung, welche sich an der Luft nicht schwärzt (A. W. H.).

$O \cdot C_2H_5 \quad O \cdot C_2H_5$
O=⟨ ⟩=⟨ ⟩=O
$O \cdot C_2H_5 \quad O \cdot C_2H_5$

1.2.3-Triäthoxy-benzol, Pyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Nitrosodiäthylharnstoff (Bd. IV, S. 129) in methylalkoholischer Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907 II**, 2005). Weitere Bildung s. im Artikel Pyrogallol-1 oder 2-äthyläther. — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 39°; unlöslich in Alkalien (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 798). — Gibt bei der Nitrierung mit HNO_3 in Eisessig unter bestimmten Bedingungen neben 5-Nitro-pyrogallol-triäthyläther auch 2.6-Diäthoxy-chinon (POLLAK, GOLDSTEIN, *M.* **29**, 135).

Pyrogallol-1 oder 2-acetat $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen (KNOLL & Co., D. R. P. 104663; *C.* **1899 II**, 1037). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit Pyrogalloldiacetat oder Pyrogalloltriacetat auf 160° (K. & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901 II**, 250). — Sirup. Kp_{25}: ca. 185° (K. & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901 II**, 250); Kp_{90}: 220°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Benzol, Ligroin (K. & Co., D. R. P. 104663; *C.* **1899 II**, 1037).

Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 53,5° (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 237; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 337). — Wird durch $FeCl_3$ nicht, durch Eisessig + $Na_2Cr_2O_7$ kaum angegriffen (G., HE.). Beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure + $K_2Cr_2O_7$ (A. W. Ho.) oder in Alkohol mit Salpetersäure (D: 1,2) (G., HE.) entsteht 2.6-Dimethoxy-chinon.

Pyrogallol-1.2- oder 1.3-diacetat $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid (KNOLL & Co., D. R. P. 104663; *C.* **1899 II**, 1037). — F: 110—111°. Löslich in Alkali.

Pyrogallol-3-methyläther-1.2-diacetat $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von Pyrogallol-1-methyläther (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 508). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin (v. LANG, *M.* **25**, 812). F: 91—93° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol.

Pyrogallol-2-methyläther-1.3-diacetat $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man methyliert Pyrogallol mit Methyljodid und KOH in Alkohol und acetyliert das entstandene Gemisch von Pyrogall-1-methyläther und Pyrogallol-2-methyläther; die beiden isomeren Diacetylderivate werden durch Alkohol getrennt, in dem Pyrogallol-2-methyläther-1.3-diacetat leichter löslich ist (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 811). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **25**, 814; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 91). F: 51—54° (unkorr.).

Pyrogalloltriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KNOLL & Co., D. R. P. 104663, 105240; *C.* **1899** II, 1037; **1900** I, 270). Aus Pyrogallol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Mineralsäuren in der Kälte (LEDERER, D. R. P. 124408; *C.* **1901** II, 903). — F: 165° (K.). — Bei der Einw. von Diazomethan wird ein Teil des Acetyls durch Methyl ersetzt (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 268). — Findet bei Hautkrankheiten als „Lenigallol" Verwendung (vgl. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VII [Berlin-Wien 1919], S. 558).

Pyrogallol-O¹-carbonsäure-methylester, Pyrogallol-1-kohlensäure-methylester $C_8H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Pyrogallolcarbonat $HO \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ mit Methylalkohol (EINHORN, PFEIFFER, *B.* **37**, 108). — Krystalle (aus Benzol-Chloroform). F: 120°. — Färbt sich mit Eisenchlorid grün.

Pyrogallol-O¹-carbonsäure-äthylester, Pyrogallol-1-kohlensäure-äthylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht Pyrogallolcarbonat $HO \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ mit Äthylalkohol (EINHORN, PFEIFFER, *B.* **37**, 108). — Nädelchen (aus Chloroform durch Ligroin). F: 74°. Färbt sich mit Eisenchlorid grün.

Pyrogallol-O¹-carbonsäure-diäthylamid, Pyrogallol-1-kohlensäure-diäthylamid $C_{11}H_{15}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogallolcarbonat und Diäthylamin (EI., PF., *B.* **37**, 109). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149°. — Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

Pyrogallol-1.3-dimethyläther-O²-carbonsäure-äthylester, Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-kohlensäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Pyrogallol-1.3-dimethyläthers und Chlorameisensäureäthylester (ROSAUER, *M.* **19**, 558). — Prismatische Krystalle. F: 63—65°. Kp_{15}: 182—185°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Pyrogallol-1.3-dimethyläther-O²-carbonsäure-amid, Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-kohlensäure-amid $C_9H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther und Carbamidsäurechlorid in Äther (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 181593; *C.* **1907** I, 1231). Man behandelt ein Salz von Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Phosgen und läßt auf das Reaktionsprodukt Ammoniak einwirken (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 194034; *C.* **1908** I, 1344). — Nadeln. F: 148—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

Verbindung $C_9H_8O_4 = C_6H_3{\lt}O{\gt}C \cdot O \cdot C_2H_5$ (drei O-Brücken) s. Syst. No. 2954.

Pyrogallol-O¹.O²- oder O¹.O³-dicarbonsäure-diäthylester, Pyrogallol-1.2- oder 1.3-dikohlensäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogallol und weniger als 3 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester bei Gegenwart von Pyridin, neben etwas Pyrogalloltrikohlensäuretriäthylester (s. u.) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 109). — Tafeln (aus Wasser). F: 83°. Färbt sich mit $FeCl_3$ grün.

Pyrogallol-O¹.O².O³-tricarbonsäure-trimethylester, Pyrogallol-trikohlensäure-trimethylester $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Chlorameisensäure-methylester in Gegenwart von Calciumcarbonat (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875). — Öl.

Pyrogallol-O¹.O².O³-tricarbonsäure-triäthylester, Pyrogallol-trikohlensäure-triäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Chlorameisensäure-äthylester in Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 108). — Prismen (aus Alkohol). F: 58—60°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2, $CO_3(C_2H_5)_2$ und die Verbindung $C_6H_3{\lt}O{\gt}C \cdot O \cdot C_2H_5$ (drei O-Brücken) (Syst. No. 2954).

Pyrogallol-O¹.O².O³-tricarbonsäure-triamid, Pyrogallol-trikohlensäure-triamid $C_9H_9O_6N_3 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot NH_2)_3$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und Pyrogallol (GATTERMANN, *A.* **244**, 46). — Blätter (aus Alkohol). F: 178°.

Pyrogallol-O[1] oder O[2]-essigsäure, Pyrogallol-1 oder 2-glykolsäure $C_8H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogallol, Chloressigsäure und Alkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 155568; *C.* **1904 II, 1443**). — Krystalle (aus Wasser). F: 153—154°. In kaltem Wasser, Äther, Benzol schwer löslich; in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft braun.

Pyrogallol-1.3-diäthyläther-O[2]-essigsäure, Pyrogallol-1.3-diäthyläther-2-glykolsäure $C_{12}H_{16}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-diäthyläther, Chloressigsäure und Alkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 155568; *C.* **1904 II, 1443**). — F: 82° bis 83°. In Wasser sehr wenig löslich; in Alkohol, heißem Benzol und Äther leicht löslich.

Pyrogallol-O[1].O[2]- oder O[1].O[3]-diessigsäure, Pyrogallol-1.2- oder 1.3-diglykolsäure $C_{10}H_{10}O_7 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Pyrogallol, 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure und Alkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 155568; *C.* **1904 II, 1443**). — Löslichkeit wie bei Pyrogallol-O[1] oder O[2]-essigsäure. Die alkal. Lösung bleibt an der Luft unverändert.

Pyrogallol-3-äthyläther-O[1].O[2]-diessigsäure, Pyrogallol-3-äthyläther-1.2-diglykolsäure oder Pyrogallol-2-äthyläther-O[1].O[3]-diessigsäure, Pyrogallol-2-äthyläther-1.3-diglykolsäure $C_{12}H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Pyrogallolmonoäthyläther, Chloressigsäure und Alkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 155568; *C.* **1904 II, 1443**). — F: 108—109°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Benzol, leicht in Äther, Alkohol und heißem Benzol.

Pyrogallol-O[1].O[2].O[3]-triessigsäure, Pyrogalloltriglykolsäure $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Man schmilzt 12 Tle. Pyrogallol und 30 Tle. Chloressigsäure zusammen, gibt allmählich 200 Tle. Natronlauge (D: 1,3) hinzu und kocht längere Zeit; dann setzt man verd. Salzsäure hinzu und krystallisiert die gefällte Säure aus Wasser um (GIACOSA, *J. pr.* [2] **19**, 398). — Nadeln. F: 198°. Löslich in 75,5 Tln. Wasser von 14,5°. — $K_3C_{12}H_9O_9$ (bei 110°). Zerfließlich, unlöslich in absol. Alkohol. Gibt auf Zusatz von Essigsäure das krystallinische, in kaltem Wasser lösliche Salz $KC_{12}H_{11}O_9 + H_2O$.

Pyrogallolmonoschwefelsäure $C_6H_6O_6S = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *Darst.* In eine abgekühlte Lösung von 33 Tln. Kali in 33 Tln. Wasser werden 25 g Pyrogallol eingetragen und hierauf 70 Tle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$. Man digeriert 2—3 Stdn. lang bei 60°, neutralisiert dann nahezu mit Schwefelsäure und gibt das doppelte Volumen absol. Alkohols hinzu. Man filtriert, setzt zum Filtrat absol. Alkohol, solange noch Flocken gefällt werden, filtriert abermals und fällt mit Äther das pyrogallolschwefelsaure Salz aus (BAUMANN, *B.* **11**, 1913). — $KC_6H_5O_6S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B.). Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Pyrogallol und Schwefelsäure (B.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in Blau und bei mehr Alkali in Rotviolett übergeht (B.). Weniger giftig als Pyrogallol (STOLNIKOW, *H.* **8**, 278).

Substitutionsprodukte des Pyrogallols.

4-Chlor-pyrogallol $C_6H_5O_3Cl = C_6H_2Cl(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 in Äther (PERATONER, *G.* **28 I**, 224; GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 228). — Krystalle. F: 143° (P.), 143° bis 145° (G., S.).

Trimethyläther $C_9H_{11}O_3Cl = C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4-Chlor-pyrogallol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 228). Aus diazotiertem 4-Amino-pyrogallol-trimethyläther durch Behandeln mit Kupferchlorür (G., S.). — Öl. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform.

5-Chlor-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_3Cl = C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-pyrogallol-trimethyläther durch Behandeln mit Kupferchlorür (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 229). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

4.5- oder 4.6-Dichlor-pyrogallol $C_6H_4O_3Cl_2 = C_6HCl_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 in Äther (PERATONER, *G.* **28 I**, 225). — F: 128°.

Trichlorpyrogallol $C_6H_3O_3Cl_3 = C_6Cl_3(OH)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemenge aus 5 g Pyrogallol und 12,5 ccm 60%iger Essigsäure (WEBSTER, *Soc.* **45**, 205). Durch Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von 1 Tl. Leukogallol oder Mairogallol (S. 1078) in 50—100 Tln. Wasser und nachträgliches Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2035). Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 in Äther (PERATONER, *G.* **28 I**, 225). In kleiner Menge beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Gallussäure und Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 906). — Nadeln mit $3H_2O$. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure $2H_2O$, den Rest bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 177° (unkorr.) (W.). Schmilzt wasserhaltig bei 75°, wasserfrei gegen 185° (H., SCH.), 175° (P.). Wenig löslich

in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, CCl_4, CS_2, leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser (W.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (H., SCH.). Geht beim Übergießen mit Tetrachlorkohlenstoff, der mit Chlor gesättigt ist, in Leukogallol über (W.). Die äther. Lösung wird durch Barytwasser blau gefärbt (W.). — $Cu_3(C_6O_3Cl_3)_2 + 6H_2O$. Grüner pulveriger Niederschlag (H., SCH.). — $Ba_3(C_6O_3Cl_3)_2 + 6H_2O$. Undeutliche Krystalle (H., SCH.).

Trimethyläther $C_9H_9O_3Cl_3 = C_6Cl_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. eines Chlorstromes auf eine kalte Lösung von Pyrogalloltrimethyläther in Essigsäure (BARTOLOTTI, *G.* **27** I. 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln.

Triacetat $C_{12}H_9O_6Cl_3 = C_6Cl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 122° (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2037), 125° (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 907). Leicht löslich in Alkohol. Äther und Benzol (H., SCH.).

4 oder 5-Brom-pyrogallol $C_6H_5O_3Br = C_6H_2Br(OH)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Brompyrogallolcarbonat mit der 4—5-fachen Menge Wasser (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 112). — Prismen (aus Benzol). Schwärzung bei 120°, Zersetzung bei ca. 140°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Eisenchlorid färbt braunrot.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogalloltriäthyläther und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (HIRSCHEL, *M.* **23**, 195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°.

4.6(?)-Dibrom-pyrogallol $C_6H_4O_3Br_2 = C_6HBr_2(OH)_3$ [1]. *B.* Beim Kochen des 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol-carbonats mit der 4—5-fachen Menge Wasser (EINHORN, COBLINGER, *B.* **37**, 113). Aus Pyrogallol und PBr_5 in Benzol (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **87**, 863). — Nadeln (aus Benzol). F: 150° (P., S.), 158° (E., C.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (P., S.), schwer in Benzol (P., S.; E., C.) und Chloroform (E. C.). — Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (E., C.).

Triacetat $C_{12}H_{10}O_6Br_2 = C_6HBr_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **87**, 863). — Platten (aus Eisessig). F: 143°.

Tribrompyrogallol $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$. *B.* Beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom (HLASIWETZ, *A.* **142**, 250; vgl. RÖSING, *J.* **1857**, 315). Bei der Einw. von Brom auf mit Eisessig angerührtes Tannin (WEBSTER, *Soc.* **45**, 207; vgl. STENHOUSE, *A.* **177**, 189; *Soc.* **28**, 7). — Nadeln. Löslich in heißem Wasser (H.). — Liefert mit Brom und Wasser in der Kälte die Verbindung $C_{18}H_{14}O_{14}Br_{12}$ (s. u.) (THEURER, *A.* **245**, 329). Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol mit Brom und Wasser entsteht Xanthogallol $C_{18}H_4O_6Br_{14}$ (S. 1078) (ST., *A.* **177**, 191; *Soc.* **28**, 1).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_{14}Br_{12}$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus 1 Tl. Tribrompyrogallol und 5 Tln. Wasser in der Kälte (THEURER, *A.* **245**, 329). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 79—80°, dabei in Brom, Bromwasserstoff und Tribrompyrogallol zerfallend. — Wird von Salpetersäure oder Brom (+ Wasser) zu Xanthogallol oxydiert.

Tribrompyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_3Br_3 = C_6Br_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Pyrogalloltrimethyläther und überschüssigem Brom (WILL, *B.* **21**, 607). — Krystallinisch. F: 81,5°.

Tribrompyrogallol-triäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = C_6Br_3(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogalloltriäthyläther und überschüssigem Brom in Eisessig unter Kühlung (HIRSCHEL, *M.* **23**, 195). — F: 38—39°.

4-Jod-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_3I = C_6H_2I(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-pyrogallol-trimethyläther durch Behandeln mit KI (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 230). — Bräunlichgelbe Krystalle. F: 40—41°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, schwer in Wasser.

5-Jod-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_3I = C_6H_2I(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-pyrogallol-trimethyläther durch Behandeln mit KI (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 229). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 82—83°.

[1]) Zur Identität der Verbindungen von EINHORN, COBLINER und von PERKIN, SIMONSEN vgl. die Arbeit von LIEBERMANN, HERRMUTH (*B.* **45**, 1220, 1225), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

4-Nitro-pyrogallol $C_6H_5O_5N = C_6H_2(NO_2)\cdot(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von Nitropyrogallolcarbonat mit Wasser (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 114). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, heißem Wasser. — Wird von $FeCl_3$ vorübergehend grün gefärbt. — $(NH_4)_2C_6H_3O_5N$. Rotbraun. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $K_2C_6H_3O_5N$. Rotbraun. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-Nitropyrogallol und Dimethylsulfat bei Gegenwart von Ätzkali (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 117). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 44°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in verd. Alkohol und Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{11}O_8N = C_6H_2(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 4-Nitropyrogallol und Essigsäureanhydrid (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 117). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 85°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Benzol, unlöslich in Gasolin.

4-Nitro-pyrogallol-O¹ oder O³-carbonsäure-äthylester, 4-Nitro-pyrogallol-1 oder 3-kohlensäure-äthylester $C_9H_9O_7N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der absol.-alkoh. Lösung von Nitropyrogallolcarbonat (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 114). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung.

5-Nitro-pyrogallol $C_6H_5O_5N = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 104. — *Darst.* Man leitet bei 0° nitrose Gase in eine Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Äther, bis CO_2 zu entweichen beginnt, schüttelt mit Eiswasser, läßt den Äther freiwillig verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert aus kochendem Wasser um (BARTH, *M.* **1**, 882). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O. Rhombisch (v. LANG, *M.* **1**, 883). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205° (B.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (B.). — Gibt mit Kalkwasser eine tiefdunkelrote, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (B.). Färbt gebeizte Zeuge (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3148).

1.2- oder 1.3-Dimethyläther $C_8H_9O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Nitrotrimethylätherpyrogallolcarbonsäure $(O_2N)^6C_6H(CO_2H)^1(O\cdot CH_3)_3^{2.3.4}$ (Syst. No. 1135) auf 170—190°, neben Nitrotrimethylätherpyrogallolcarbonsäuremethylester und anderen Produkten (POLLAK, GOLDSTEIN, *A.* **351**, 168). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112—114°. Leicht löslich in Kalilauge mit Orangefarbe.

Trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 104. — *B.* Entsteht neben 2.6-Dimethoxy-chinon beim Auflösen von Pyrogalloltrimethyläther in Salpetersäure (D: 1,205) (WILL, *B.* **21**, 612). Aus Trimethyläthergallussäure und Salpetersäure in Eisessig (SCHIFFER, *B.* **25**, 725, 727). — Dicke Prismen (aus Eisessig). F: 100° (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol (W.).

Triäthyläther $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_2(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g Triäthyläthergallussäure in ein Gemisch aus 10 g Salpetersäure (D: 1,48) und 3 Vol. Eisessig unter Kühlung (SCHIFFER, *B.* **25**, 722; WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 217; POLLAK, GOLDSTEIN, *M.* **29**, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74° (SCH.).

4 oder 5-Nitro-pyrogallol-monoäthyläther $C_8H_9O_5N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Pyrogallolmonoäthyläther mit Salpetersäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt worden ist (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 214). — Goldgelbe Blättchen oder flache Nadeln mit 1 H_2O. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser, wird matt und schmilzt dann bei 139°. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

4 oder 5-Nitro-pyrogallol-1.3-diäthyläther $C_{10}H_{13}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Pyrogallol-1.3-diäthyläther mit Salpetersäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt worden ist (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 215). — Fast weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

5 oder 6-Brom-4-nitro-pyrogallol $C_6H_4O_5NBr = C_6HBr(NO_2)(OH)_3$. *B.* Beim Kochen der Chloroformlösung des 4-Nitro-pyrogallols mit Brom (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 116). Beim Verseifen des 5 oder 6-Brom-4-nitro-pyrogallol-1 oder 3-kohlensäure-äthylesters vom Schmelzpunkt 172° (E., C., *B.* **37**, 116). — Gelbe Krystallwarzen (aus Benzol). F: 122°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ eine sofort verschwindende Grünfärbung.

5 oder 6-Brom-4-nitro-pyrogallol-O¹ oder O³-carbonsäure-äthylester, 5 oder 6-Brom-4-nitro-pyrogallol-1 oder 3-kohlensäure-äthylester $C_9H_8O_7NBr = (HO)_2C_6HBr(NO_2)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstdg. Erwärmen der Chloroformlösung des 4-Nitro-pyrogallol-O¹ oder O³-carbonsäure-äthylesters vom Schmelzpunkt 134° mit Brom

(EINHORN, COBLINER, *B.* 37, 114). Beim Kochen des in käuflichem (alkoholhaltigem) Chloroform gelösten Nitropyrogallolcarbonats mit Brom (E., C., *B.* 37, 114). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 172°. — Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

4-Brom-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_5NBr = C_6HBr(NO_2)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther und Brom (WILL, *B.* 21, 612). — Nadeln. F: 92°.

4-Brom-5-nitro-pyrogallol-triäthyläther $C_{12}H_{16}O_5NBr = C_6HBr(NO_2)(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogalloltriäthyläther durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig unter Kühlung und Schütteln des mit Wasser gefällten Öles mit Salpetersäure (D: 1,4) (HIRSCHEL, *M.* 23, 196). Aus 5-Nitro-pyrogallol-triäthyläther durch Bromieren (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

4.5-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei vorsichtigem Versetzen von 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther mit rauchender Salpetersäure (WILL, *B.* 21, 612). — F: 126°. Schwer löslich in Alkohol.

4.5-Dinitro-pyrogallol-triäthyläther $C_{12}H_{16}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von 5-Nitro-pyrogallol-triäthyläther in Salpetersäure (D: 1,48) (SCHIFFER, *B.* 25, 723; vgl. WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 93° (SCH.; W., B.).

4.6-Dinitro-pyrogallol $C_6H_4O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(OH)_3$. *B.* Durch Zufügen von Salpeterschwefelsäure zur Lösung von Pyrogallolcarbonat $HO\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ in konz. Schwefelsäure und Zersetzung des gebildeten Dinitropyrogallolcarbonats durch Eis (EINHORN, COBLINER, *B.* 37, 120). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 208°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_{10}N_2 = C_6H(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-pyrogallol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (EINHORN, COBLINER, *B.* 37, 121). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in kalten Alkalien.

6-Brom-4.5-dinitro-pyrogallol-triäthyläther $C_{12}H_{15}O_7N_2Br = C_6Br(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 4-Brom-5-nitro-pyrogallol-triäthyläther und rauchender Salpetersäure (D: 1,51) (HIRSCHEL, *M.* 23, 197). — F: 74°.

2. ***1.2.4-Trioxy-benzol, Oxyhydrochinon*** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. Hydrochinon mit 8—10 Tln. Ätznatron, neben anderen Produkten (BARTH, SCHREDER, *M.* 4, 176; 5, 589). Bei der Oxydation von 2.4-Dioxy-benzaldehyd oder 3.4-Dioxy-benzaldehyd in Form ihrer Monoalkalisalze mit H_2O_2 (DAKIN, *Am.* 42, 492). Ferner bei der Oxydation der Natriumsalze von 2.4-Dioxy-acetophenon oder 2.5-Dioxy-acetophenon mit H_2O_2 (DAKIN, *Am.* 42, 495, 496). — *Darst.* Man trägt 150 g Chinon in ein Gemisch von 400—450 g Essigsäureanhydrid und ca. 10 ccm konz. Schwefelsäure ein, hält die Temperatur auf 40—50° und gießt, wenn alles Chinon gelöst ist, in viel Wasser; das ausgeschiedene Oxyhydrochinontriacetat verseift man in methylalkoholischer Lösung mit Schwefelsäure, neutralisiert mit der der Schwefelsäure äquivalenten Menge wasserfreier Soda, versetzt mit Äther, filtriert von Natriumsulfat ab, dampft den Äther und den Methylalkohol auf dem Wasserbade ab und läßt den Rückstand im Vakuumexsiccator krystallisieren (THIELE, *B.* 31, 1248; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* 1899 I, 1094; GATTERMANN, KÖBNER, *B.* 32, 282). Statt konz. Schwefelsäure kann bei der Darst. des Triacetats auch Phosphorsäure angewendet werden (BAYER & Co., D. R. P. 107508; *C.* 1900 I, 1087).

Blättchen (aus Äther). Monoklin prismatisch (BREZINA, *M.* 5, 592; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 89). F: 140,5° (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 592; THIELE). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol (BA., SCHR., *M.* 4, 179). Oxyhydrochinon ist nach der Leitfähigkeitstitration zweibasisch (THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 63, 735). — Die wäßr. Lösung färbt sich selbst im luftverdünnten Raum dunkel und scheidet dunkelbraune Flocken aus (BA., SCHR., *M.* 4, 179). Eine konz. wäßr. Oxyhydrochinonlösung scheidet mit konz. Eisenchloridlösung dunkle Flocken aus (BA., SCHR., *M.* 4, 179). Beim Verreiben von Oxyhydrochinon mit Brom erhält man Tribromoxy-benzochinon-(1.4) (BA., SCHR., *M.* 5, 593). Tröpfelt man in eine kalte, mäßig verd. wäßr. Oxyhydrochinonlösung vorsichtig starke Salpetersäure, so entstehen Oxychinhydron und wenig Oxalsäure neben unkrystallisierbaren braunen Substanzen (BA., SCHR., *M.* 5, 595). Konz. Salpetersäure oxydiert leicht zu Oxalsäure (THIELE, JAEGER, *B.* 34, 2837). Bei der Einw. eines Gemisches von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf das Triacetat entsteht Nitranilsäure (THIELE, J.). In Gegenwart von Essigsäureanhydrid läßt sich aus dem Triacetat durch Salpeterschwefelsäure ein Mononitroderivat des Triacetats (S. 1091) gewinnen (THIELE, J.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird Dihydro-

resorcin (Syst. No. 667) erhalten (THIELE, J.). Oxyhydrochinon zerfällt teilweise bei der Destillation im Wasserstoffstrome unter Bildung von Hydrochinon (BA., SCHR., *M.* **4**, 180). Beim Kochen mit Natriumdicarbonat im CO_2-Strome entsteht eine Oxyhydrochinoncarbonsäure (Syst. No. 1135) (THIELE, J.). Bei der Einw. von Äthyljodid auf Oxyhydrochinontriacetat in wäßr.-alkoh.-alkal. Lösung wurden erhalten: Oxyhydrochinontriäthyläther, ein Äthyl-oxyhydrochinon-triäthyläther und ein Hexaäthoxydiphenyl (S. 1202) (BREZINA, *M.* **22**, 347, 590). Oxyhydrochinon kondensiert sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure zu Hexaoxy-diphenylmethan (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1176). Bei der Kondensation mit Paraldehyd durch H_2SO_4 in alkoh. Lösung erhält man 2.6.7-Trioxy-9-methylfluoron (s. nebenstehende Formel) (LIE., LIN., *B.* **37**, 1177, 2731). Ähnlich wie mit Paraldehyd kondensiert sich Oxyhydrochinon auch mit anderen Aldehyden; so mit Benzaldehyd (LIE., LIN., *B.* **37**, 1173), mit m-Brom-benzaldehyd, m-Nitro-benzaldehyd, Terephthalaldehyd und 5-Nitro-salicylaldehyd (HEINTSCHEL, *B.* **36**, 2878), mit p-Oxy-benzaldehyd (LIE., LIN., *B.* **37**, 2733) und mit Protocatechualdehyd (LIE., LIN., *B.* **37**, 2732). Bei der Kondensation von Oxyhydrochinon mit Salicylaldehyd entsteht außer dem 2.6.7-Trioxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron 2.3-Dioxyxanthen (LIE., LIN., *B.* **37**, 2728, 2734). Beim Behandeln von Oxyhydrochinon und Methylacetylaceton in Eisessig mit Chlorwasserstoff entsteht 6.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2419) (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1796). Mit [2.4-Diäthoxy-benzoyl]-aceton entsteht analog 6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2453) (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4720). Das Produkt der Kondensation des Oxyhydrochinons mit 2'-Oxy-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) gibt mit konz. Schwefelsäure einen grünen Farbstoff der Cöruleinreihe (BAYER & Co., D. R. P. 196752; *C.* **1908** I, 1437). — Oxyhydrochinon gibt mit Indoxyl oder Indoxylsäure in alkal. Lösung die Leukoverbindungen eines Beizenfarbstoffs (Höchster Farbw., D. R. P. 177295; *C.* **1906** II, 1799). Der gleiche Farbstoff läßt sich aus Oxyhydrochinon und o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (Syst. No. 748) in alkal. Lösung erhalten (H. F., D. R. P. 177296; *C.* **1906** II, 1800).

Oxyhydrochinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die nach und nach in Violett umschlägt; erwärmt man nun im Wasserbade, so wird die Lösung dunkelkirschrot (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 594). Eine verd. Oxyhydrochinonlösung färbt sich mit ein paar Tropfen sehr verd. Eisenchloridlösung vorübergehend bräunlich; auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung dunkelblau, mit mehr Soda weinrot (BA., SCHR., *M.* **4**, 179). Farbreaktion mit Na_2O_2: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 715; *C.* **35** II, 434.

2.4-Dioxy-1-methoxy-benzol, Oxyhydrochinon-1-methyläther $C_7H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 809. — *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) durch Schmelzen mit Ätzkali (HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 109789; *C.* **1900** II, 459). — F: 66—67°. Löslich in wenig wäßr. Alkali mit grüner Farbe, welche allmählich in braun übergeht. — Reduziert Silbernitrat, besonders beim Erwärmen.

1.4-Dioxy-2-methoxy-benzol, Oxyhydrochinon-2-methyläther $C_7H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine wäßr. Lösung des 2-Methoxy-benzochinons-(1.4) (WILL, *B.* **21**, 606). Bei der Einw. von H_2O_2 auf das Natriumsalz des Vanillins (DAKIN, *Am.* **42**, 492). — Blättchen (aus SO_2-haltigem Wasser oder durch Sublimation). F: 82—83° (D.), 84° (WILL). Leicht löslich in Alkalien mit grüner Farbe, die bald in Braun übergeht (WILL). — Reduziert Silbernitratlösung schon in der Kälte rasch (WILL).

1.2.4-Trimethoxy-benzol, Oxyhydrochinontrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Oxyhydrochinon-2-methyläther durch Kochen mit Methyljodid und Ätzkali (WILL, *B.* **21**, 606). Bei der Destillation der Asaronsäure (Syst. No. 1135) mit frisch gelöschtem Kalk (RIZZA, BUTLEROW, Ж. **19**, 7; *B.* **20** Ref., 223; WILL, *B.* **21**, 615). — *Darst.*: KULKA, *Ch. Z.* **27**, 407; SCHÜLER, *Ar.* **245**, 263. — Kp: 245—247° (R., B.), 247° (korr.) (WILL). — Läßt man auf Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig eine Lösung von Salpetersäure in Eisessig einwirken, so erhält man 5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (S. 1090) (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 267, 271).

Eine vielleicht mit Oxyhydrochinontrimethyläther identische Verbindung s. S. 1108.

1.4-Dioxy-2-äthoxy-benzol, Oxyhydrochinon-2-äthyläther $C_8H_{10}O_3$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 2-Äthoxy-benzochinon-(1.4) mit SO_2 (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1133). — Prismen. F: 112,5°. Sublimiert schwer in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, mäßig in Benzol. — Die wäßr. Lösung

wird durch wenig $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt; durch mehr $FeCl_3$ entsteht 2-Äthoxy-benzochinon-(1.4). Reduziert Silbernitratlösung schon in der Kälte.

4-Oxy-1.2-diäthoxy-benzol, Oxyhydrochinon-1.2-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-brenzcatechin-diäthyläther durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung (WISINGER, *M.* **21**, 1016). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 65—67°. — Liefert mit Äthyljodid Oxyhydrochinontriäthyläther.

1.2.4-Triäthoxy-benzol, Oxyhydrochinontriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes der 2.4.5-Triäthoxy-benzoesäure (Syst. No. 1135) (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2108). Aus dem Oxyhydrochinon-2-äthyläther (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1133) oder Oxyhydrochinon-1.2-diäthyläther (WISINGER, *M.* **21**, 1018) beim Erhitzen mit Äthyljodid und Ätzkali in alkoh. Lösung. Durch Einw. von Äthyljodid auf Oxyhydrochinontriacetat in wäßr.-alkoh.-alkal. Lösung, neben anderen Produkten (BREZINA, *M.* **22**, 346, 598). Durch Einw. von Äthylbromid auf Oxyhydrochinonnatrium in Alkohol (KULKA, *Ch. Z.* **27**, 408). — Nadeln (aus Alkohol mit Eiswasser). F: 33° (BR.), 34° (WILL, A.; K.). Flüchtig mit Wasserdampf (WILL, P.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (WILL, P.). — Gibt mit Brom in äther. Lösung 5-Brom-oxyhydrochinon-triäthyläther (WIS.; BR.). Beim Nitrieren von Oxyhydrochinontriäthyläther in Eisessig mit Salpetersäure entsteht 5-Nitro-oxyhydrochinon-triäthyläther (BR.). Wird mit konz. Schwefelsäure in der Kälte rot, in der Hitze grün (BR.).

[3-Oxy-phenyl]-[2.5-dioxy-phenyl]-äther, 2.5.3′-Trioxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Chinon und Resorcin beim Erhitzen auf 130° (FRIEDLÄNDER, BLUMENFELD, D. R. P. 96585; *Frdl.* **5**, 671) oder beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (B., F., *B.* **30**, 2568). — Amorph oder mikrokrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (B., F.). — Färbt sich in alkal. Lösung infolge Oxydation durch den Sauerstoff der Luft braungrün (F., B.).

Oxyhydrochinontriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinon, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen am Rückflußkühler (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 593). — *Darst.* Aus Chinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (THIELE, *B.* **31**, 1247; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094) oder Phosphorsäure (B. & Co., D. R. P. 107508; *C.* **1900** I, 1087). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 96,5° (BARTH, SCHR.), 96,5—97° (THIELE; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, **1094**). Destilliert fast unzersetzt weit über 300° (THIELE; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899 I**, 1094). — Wird durch Säuren oder Alkalien sehr leicht verseift (THIELE). Einw. von Salpetersäure auf Oxyhydrochinontriacetat s. S. 1087. Einw. von Äthyljodid s. S. 1088.

Thioschwefelsäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester $C_6H_6O_5S_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 1092.

x-Chlor-oxyhydrochinon-triacetat $C_{12}H_{11}O_6Cl = C_6H_2Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2-Chlorbenzochinon-(1.4), Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in der Wärme (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Thioschwefelsäure-S-[4.6-dichlor-2.5-dioxy-phenyl]-ester $C_6H_4O_5Cl_2S_2 = (HO)_2C_6HCl_2 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 1092.

Trichloroxyhydrochinon $C_6H_3O_3Cl_3 = C_6Cl_3(OH)_3$. *B.* Aus Trichlor-oxy-benzochinon-(1.4) mit schwefliger Säure (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 557). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. Scheidet sich aus Benzol oder Eisessig in Krystallen aus, die das Lösungsmittel festhalten. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzin.

2-Methyläther $C_7H_5O_3Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit schwefliger Säure in der Kälte (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 556; Z., BROEG, *A.* **363**, 228). — Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. HNO_3 oxydiert zu Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4).

4-Methyläther $C_7H_5O_3Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \\ CH_3 \cdot O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CCl = C(OH) \\ CCl ─── CCl \end{matrix} > CO$ (Syst. No. 771) mit Zinkstaub in alkal. Lösung (Z., SCH., *B.* 27, 559; Z., B., *A.* **363**, 228). — Dicke Krystalle (aus Benzin-Benzol); Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure oder Eisessig). Die aus Salzsäure ausgeschiedenen Krystalle sind wasserhaltig, die aus Eisessig enthalten Eisessig und verwittern. F: 116° (aus Benzin-Benzol). HNO_3 oxydiert zu Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4),

2.4-Dimethyläther $C_8H_7O_3Cl_3 = HO \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung der Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \\ CH_3 \cdot O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CCl : C(O \cdot CH_3) \\ CCl ─── CCl \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ O \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 771) in Eisessig

mit $SnCl_2$-Lösung oder mit käuflicher konz. $NaHSO_3$-Lösung (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 553). Aus der Verbindung $OC\!<\!\begin{smallmatrix}CCl=\!=\!=\!=CCl\\C(O\cdot CH_3)=CCl\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 771) in Eisessig beim Erwärmen mit überschüssiger konz. $SnCl_2$-Lösung (Z., BROEG, *A.* **363**, 244). — Nadeln (aus Benzin). F: 110° (Z., SCH.; Z., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol (Z., SCH.).

Trichloroxyhydrochinon-2-acetat $C_8H_5O_4Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlor-2-acetoxy-benzochinon-(1.4) in Wasser bei der Reduktion mit SO_2 (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 148). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch konz. Salzsäure nicht verändert, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen unter Zersetzung. Natronlauge gibt dunkelgrüne Lösung.

Trichloroxyhydrochinon-2.4-dimethyläther-1-acetat $C_{10}H_9O_4Cl_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichloroxyhydrochinon-2.4-dimethyläther und Acetylchlorid (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 554). — Tafeln (aus Petroläther). F: 65°. Leicht löslich.

Trichloroxyhydrochinon-2-methyläther-1.4-diacetat $C_{11}H_9O_5Cl_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Cl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Trichloroxyhydrochinon-2-methyläther und Essigsäureanhydrid (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 556). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103°.

Trichloroxyhydrochinon-triacetat $C_{12}H_9O_6Cl_3 = C_6Cl_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trichloroxyhydrochinon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 558). — Nadeln (aus Benzin-Benzol). F: 171°.

Trichloroxyhydrochinon-O²-crotonsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_5Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als Trichlordioxyphenyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_5Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Syst. No. 1434, eingeordneten Verbindung zu.

5-Brom-oxyhydrochinon-triäthyläther $C_{12}H_{17}O_3Br = C_6H_2Br(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die äther. Lösung des Oxyhydrochinontriäthyläthers (WISINGER, *M.* **21**, 1019; BREZINA, *M.* **22**, 351). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52°; löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol (B.). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot (B.). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht 5-Nitro-oxyhydrochinon-triäthyläther (B.).

6-Brom-oxyhydrochinon-2-methyläther $C_7H_7O_3Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von H_2O_2 auf das Kaliumsalz des 5-Brom-vanillins (DAKIN, *Am.* **42**, 494). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 141—143°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Benzol, fast unlöslich in Petroleum. Die wäßr. Lösung reduziert alkal. Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

Tribromoxyhydrochinon $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in eine mit wenig Wasser versetzte Lösung von Tribrom-oxy-benzochinon-(1.4) in Benzol (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2839). — Rötliche Nädelchen (aus Benzol). Färbt sich bei 110° dunkel und schmilzt bei 120° unter Zersetzung.

Triäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = C_6Br_3(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die eisessigsaure Lösung von 5-Brom-oxyhydrochinon-triäthyläther bei Wasserbadtemperatur (BREZINA, *M.* **22**, 354). Durch Einw. von Brom auf die heiße eisessigsaure Lösung von 5-Nitro-oxyhydrochinon-triäthyläther (BREZINA, *M.* **22**, 354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther.

Triacetat $C_{12}H_9O_6Br_3 = C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tribromoxyhydrochinon, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

5-Nitroso-4-oxy-1.2-dimethoxy-benzol $C_8H_9O_4N = HO\cdot C_6H_2(NO)(O\cdot CH_3)_2$ ist desmotrop mit 4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) $O:C_6H_2(:N\cdot OH)(O\cdot CH_3)_2$, Syst. No. 798.

3-Nitro-oxyhydrochinon-2-methyläther $C_7H_7O_5N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-vanillins in wäßr. Kalilauge durch H_2O_2 (DAKIN, *Am.* **42**, 493). — Dunkelrote Prismen (aus Benzol). F: 86,5—87,5°.

5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Nitrierung des Oxyhydrochinontrimethyläthers in Eisessig mit Salpetersäure (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 267, 276). Durch Behandeln von Asaronsäure (Syst. No. 1135) in Eisessig mit 81%iger Salpetersäure (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 3681). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (SCH.), 130° (F., Sz.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in heißem Wasser, sehr wenig in Äther; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (F., Sz.). — Verbrennt rasch beim Erhitzen auf dem Platinblech, doch ohne Explosion (F., Sz.). Liefert bei der Reduktion 5-Amino-oxyhydrochinon-trimethyläther (SCH.; F., Sz.).

5-Nitro-oxyhydrochinon-triäthyläther $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_2(NO_2)(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf Oxyhydrochinontriäthyläther (BREZINA, *M.* **22**, 347). Durch Einw. von Salpetersäure auf 5-Brom-oxyhydrochinon-triäthyläther (B.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. — Durch folgeweise Reduktion und Oxydation entsteht 2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4).

x-Nitro-oxyhydrochinon $C_6H_5O_5N = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *B.* Das Triacetat (s. u.) entsteht, wenn man 20 g Oxyhydrochinon in 30 ccm Essigsäureanhydrid löst, die Lösung mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und unter guter Kühlung ein Gemisch von 10 ccm rauchender Salpetersäure und 20 ccm Essigsäureanhydrid einlaufen läßt; man verseift durch kurzes Kochen mit wenig verd. Salzsäure (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2838). — Rotgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 200° und ist bei 220° völlig zersetzt. Löst sich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Kaliumdichromat färbt die wäßr. Lösung braunrot, Eisenchlorid färbt sie schwarzbraun. Zinkstaub färbt die wäßr. Lösung orangerot, beim Stehen scheiden sich braunrote Flocken aus. Salpeterschwefelsäure oxydiert zu 3.6-Dinitro-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4). Beim Verreiben des Nitrooxyhydrochinons mit Brom entsteht Tribrom-oxy-benzochinon-(1.4); mit Brom in CS_2 erhält man x.x-Dibrom-x-nitro-oxyhydrochinon.

Triacetat $C_{12}H_{11}O_8N = C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* s. o. bei x-Nitro-oxyhydrochinon. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108° (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2838).

x.x-Dibrom-x-nitro-oxyhydrochinon $C_6H_3O_5NBr_2 = C_6Br_2(NO_2)(OH)_3$. *B.* Durch 2-tägige Einw. von Brom auf in CS_2 suspendiertes x-Nitro-oxyhydrochinon (TH., J., *B.* **34**, 2839). — Citronengelbe Nädelchen (aus Benzol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei 164° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther; sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin.

3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-1-methyläther $C_7H_6O_7N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol (Syst. No. 1854) mit Alkalilauge (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* **25**, 282). Aus 3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (s. u.) mit Alkali (BLANKSMA, *R.* **24**, 317). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130° (N., K.). — $BaC_7H_4O_7N_2$. Rotgelbe Blättchen (N., K.).

3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther $C_9H_{10}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trinitrohydrochinondimethyläther und Natriummethylat (BLANKSMA, *R.* **24**, 316). — Hellgelbe Krystalle. F: 92°. — Liefert mit alkoh. Ammoniak 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol. Mit Alkali entsteht 3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-1-methyläther (s. o.).

3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-1-äthyläther $C_8H_8O_7N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenetol (Syst. No. 1854) beim Kochen mit verd. Alkalilauge (NIETZKI, *A.* **215**, 155; *B.* **25**, 282, 284). — Goldgelbe, violett schimmernde Prismen (aus Alkohol). F: 143° (schwache Verpuffung). — Bildet leicht lösliche Alkalisalze, wenig lösliche Erdalkali- und Schwermetallsalze. — $K_2C_8H_6O_7N_2$. Braungelbe kugelige Aggregate.

3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-4-äthyläther $C_8H_8O_7N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dinitro-2.5-diäthoxy-4'-acetylamino-diphenylamin (Syst. No. 1869) mit wäßr. 20%iger Kalilauge (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* **24**, 3829). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzol, 2.5-Dioxy-thiophenol, 2.5-Dioxy-phenylmercaptan $C_6H_6O_2S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Durch Reduktion des Thioschwefelsäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-esters (S. 1092) mit Zinkstaub und Säure in Gegenwart von Äther (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906 II**, 1467). — Nadeln. F: 119—120°.

{1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)}-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon, 2-[2.5-Dioxy-phenylsulfon]-camphan $C_{16}H_{22}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Camphan-sulfinsäure-(2) und Benzochinon-(1.4) (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2349). — Kryställchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 186—187°.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2 \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon, 2.5-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzochinon-(1.4) in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (HINSBERG, *B.* **27**, 3259). Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (HIN., HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2025). Durch 1-stdg. Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Hydrochinon auf dem Wasserbade, neben Diphenyldisulfoxyd (HIN., *B.* **36**, 112). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 196° (HIN., *B.* **27**, 3259; **36**, 112). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Wasser, schwer in Äther (HIN., *B.* **27**, 3259). — Reduziert alkal. Silbernitratlösung in der Wärme (HIN., *B.* **27**, 3259). Mit

Kaliumdichromat und H_2SO_4 entsteht ein brauner Niederschlag des nicht rein dargestellten entsprechenden Chinons (HIN., *B.* **27**, 3259; BORSCHE, *A.* **334**, 179).

Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfid, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}O_4S = [(HO)_2C_6H_3]_2S$. *B.* Aus molekularen Mengen von 1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzol und Benzochinon-(1.4) in indifferenten Lösungsmitteln (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Bei Einw. von trithiokohlensaurem Natrium auf Benzochinon-(1.4) in Eisessig-Ätherlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Krystalle. F: 227—229°.

Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-sulfid, 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{18}O_4S = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2S$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, SO_2 und $AlCl_3$ in CS_2 bei 0° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 760). — Farblos, amorph. F: 97—100°. Löslich in Aceton und heißem Alkohol.

Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-sulfoxyd, 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_5S = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2SO$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, SO_2 und $AlCl_3$ in CS_2 bei 0° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 760). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 200°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

Tris-[2.4-dimethoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid $C_{24}H_{27}O_6ClS = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_3SCl$. *B.* Aus Resorcin-dimethyläther, SO_2 und $AlCl_3$ bei 0° (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 757). — Nadeln mit 5 Mol. Wasser (aus feuchtem Aceton). F: 129—130°. Schwer löslich in kaltem Aceton und Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichviolette Lösung. — $2C_{24}H_{27}O_6S\cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbiges krystallinisches Pulver. F: 153—155°. Unlöslich in Wasser.

Monothiocarbamidsäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester $C_7H_7O_3NS = (HO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4) in Eisessig-Salzsäure und Rhodankalium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Krystallinisches Pulver. F: 152°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Toluol, leicht in Äther und Alkohol. Löst sich leicht in verd. Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Natriumacetat gefällt. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure eine bei 167—170° schmelzende Verbindung, die bei längerer Einw. von Säure in 1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzol übergeht.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester $C_9H_{10}O_3S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4) in Äther und Kaliumxanthogenat in Gegenwart von Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Grünliches Krystallpulver. Schmilzt bei 75—79°. — Liefert bei der Behandlung mit siedender verd. Salzsäure zunächst ein bei 148—149° schmelzendes Produkt, das beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure in 1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzol übergeht.

Thioschwefelsäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester, S-[2.5-Dioxy-phenyl]-thioschwefelsäure („Hydrochinonthiosulfonsäure") $C_6H_6O_5S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4) in Eisessig und einer wäßr. Lösung von Natriumthiosulfat bei höchstens 10° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1467). — Verwendung zur Darst. von Schwefelfarbstoffen (B. A. S. F., D. R. P. 178940; *C.* **1907** I, 778). — Das Kaliumsalz bildet farbloses krystallinisches Pulver und ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1467).

3.5-Dichlor-1.4-dioxy-2-sulfhydryl-benzol, 4.6-Dichlor-2.5-dioxy-phenylmercaptan $C_6H_4O_2Cl_2S = (HO)_2C_6HCl_2\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion des Thioschwefelsäure-S-[4.6-dichlor-2.5-dioxy-phenyl]-esters (s. u.) mit Zink in saurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — F: 171—172°.

Thioschwefelsäure-S-[4.6-dichlor-2.5-dioxy-phenyl]-ester, S-[4.6-Dichlor-2.5-dioxy-phenyl]-thioschwefelsäure („Dichlorhydrochinonthiosulfonsäure") $C_6H_4O_5Cl_2S_2 = (HO)_2C_6HCl_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. einer wäßr. Lösung von Natriumthiosulfat auf 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 178940, 179225; *C.* **1907** I, 778.

3. ***1.3.5-Trioxy-benzol, Phloroglucin*** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

Phloroglucin kommt in freiem Zustande in Pflanzen nicht vor (MÖLLER *C.* **1897** II, 1151; HARTWICH, WINCKEL, *Ar.* **242**, 462).

Bildung.

Beim Schmelzen von Phenol mit der 6-fachen Menge Ätznatron, neben Brenzcatechin, Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 418; vgl. GAUTIER, *Bl.* [2] **33**, 585) und etwas 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (BARTH, SCHR., *B.* **12**, 505). Beim Schmelzen von 3.5-Dibrom-phenol mit der 8—10-fachen Menge Ätzkali (BLAU, *M.* **7**, 632). Aus Resorcin beim Schmelzen mit einem ziemlich großen Überschuß von Ätznatron, neben etwas Brenzcatechin und 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (BARTH, SCHR., *B.* **12**, 503). Aus Orcin bei energischem Verschmelzen mit Ätznatron (BARTH, SCHR., *M.* **3**, 649). Aus Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) beim Schmelzen mit überschüssigem Ätznatron (BARTH, SCHR., *B.* **12**, 422). Aus Resorcin-disulfonsäure-(4.6) durch Kalischmelze (TEDESCHI, *B.* **12**, 1271). Beim Schmelzen von Phloroglucindicarbonsäurediäthylester $(HO)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1182) mit Kali (BAEYER, *B.* **18**, 3458). Entsteht neben CO_2, Äthylalkohol und Malonsäure durch Verseifung der (aus Acetondicarbonsäureester durch Einw. von Natrium erhältlichen) Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2626) mittels Barytwasser (JERDAN, *Soc.* **71**, 1107). Bei 8-stdg. Kochen von 50 g des salzsauren Salzes vom 1.3.5-Triamino-benzol im Wasserstoffstrom mit 2,5 Liter luftfreiem Wasser (FLESCH, *M.* **18**, 758; CASSELLA & Co., D. R. P. 102358; *C.* **1899** I, 1263). Durch Erhitzen der mineralsauren Salze der 2.4.6-Triamino-benzoesäure mit Wasser auf 100° (CASSELLA & Co., D. R. P. 102358; *C.* **1899** I, 1263).

```
           ______OH
HO—<      >------C:CH·CO2·C2H5
           ‾‾‾‾‾‾OH  |
    |                |
    CO———————————————O
```

Aus Cotoin (Syst. No. 802) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, neben Benzoesäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 414). Aus Maclurin (Syst. No. 850) beim Einkochen mit konz. Kalilauge, neben Protocatechusäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 357) oder beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 120°, neben Protocatechusäure (BENEDIKT, *A.* **185**, 118). Aus Phloretin (Syst. No. 828) beim Einkochen mit Kalilauge, neben Phloretinsäure (HLASIWETZ, *A.* **98**, 120). Aus Naringenin (Syst. No. 829) beim Kochen mit Kalilauge, neben p-Cumarsäure (WILL, *B.* **18**, 1322; **20**, 297). Beim Kochen von Homoeriodictyol (Syst. No. 851) mit wäßr. Kalilauge, neben Ferulasäure (POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 892). Aus Hesperetin (Syst. No. 851) durch Kochen mit Kalilauge, neben Hesperetinsäure (Isoferulasäure) (E. HOFFMANN, *B.* **9**, 687; TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 953). Aus Gambir-Catechin (Syst. No. 2452) beim Kochen mit 10%iger Kalilauge unter Luftabschluß (CLAUSER, *B.* **36**, 105), beim Schmelzen mit Kali neben Protocatechusäure und Essigsäure (?) (PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1168). Aus Akacia-Catechin (Syst. No. 2452) durch Kalischmelze, neben Protocatechusäure (HLASIWETZ, *A.* **134**, 118; PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1170; vgl. ETTI, *M.* **2**, 555), durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 : 8) im geschlossenen Rohr auf 140°, neben Brenzcatechin (ETTI, *M.* **2**, 553). Aus Limettin (Syst. No. 2532) durch Kalischmelze, neben Essigsäure (TILDEN, BECK, *Soc.* **57**, 325; TILDEN, *Soc.* **81**, 350). Aus Genistein (Syst. No. 2556) beim Kochen mit Kalilauge, neben p-Oxy-phenylessigsäure (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 834). Aus Gentisin (Gentiamin) (Syst. No. 2556) durch Schmelzen mit Kali, neben 2.5-Dioxy-benzoesäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 64). Aus Chrysin (Syst. No. 2536) beim Kochen mit Kalilauge, neben Acetophenon, Essigsäure und Benzoesäure (PICCARD, *B.* **7**, 888). Aus Galanginmonomethyläther (Syst. No. 2575) beim Durchsaugen von Luft durch die alkal. Lösung, neben Benzoesäure (PERKIN, ALLISON, *Soc.* **81**, 472). Durch Kochen von Apigenin (Syst. No. 2557) mit 50%iger Kalilauge, neben p-Oxy-acetophenon (PERKIN, *Soc.* **71**, 809). Aus Apiin (Syst. No. 4776) durch Kalischmelze (VONGERICHTEN, *B.* **9**, 1125). Aus Luteolin (Syst. No. 2568) neben Protocatechusäure durch Kalischmelze (ROCHLEDER, *J.* **1866**, 655; PERKIN, HORSFALL, *Soc.* **77**, 1322). Aus Luteolin durch Kochen mit konz. Kalilauge (HERZIG, *B.* **29**, 1013, 1014 Anm.; *M.* **17**, 422), neben 3.4-Dioxy-acetophenon (Acetobrenzcatechin) (PERKIN, HORSFALL, *Soc.* **77**, 1322). Aus Lotoflavin (Syst. No. 2568) durch Kalischmelze, neben β-Resorcylsäure (DUNSTAN, HENRY, *C.* **1901** II, 594). Aus Kämpherol (Syst. No. 2568) durch Alkalischmelze, neben p-Oxy-benzoesäure (PERKIN, WILLIAMSON, *Soc.* **81**, 587). Beim längeren Schmelzen von Quercetin (Syst. No. 2569) mit Kali, neben Protocatechusäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* **1864**, 561; vgl. HLASIWETZ, *A.* **112**, 98), sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Stehenlassen mit wäßr. Kalilauge, neben Protocatechusäure (HERZIG, *M.* **8**, 872). Aus Paradatiscetin (Syst. No. 2569) durch Kalischmelze (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* **1864**, 563). Aus Rhamnetin (Syst. No. 2569) durch Kalischmelze oder Behandlung mit Natriumamalgam, neben Protocatechusäure (SMORANSKI, *B.* **12**, 1595). Aus Rhamnazin (Syst. No. 2569) durch Kalischmelze, neben Protocatechusäure (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 820). Aus Morin (Syst. No. 2569) beim Schmelzen mit Kali, neben Resorcin (HLASIWETZ, *A.* **143**, 297; BENEDIKT, HAZURA, *M.* **5**, 167) oder bei Behandlung mit Natriumamalgam (BE., HA., *M.* **5**, 168; vgl. HLA., *A.* **143**, 297). Aus Myricetin (Syst. No. 2569) durch Kalischmelze, neben Gallussäure (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **69**, 1291).

Neben anderen Produkten bei der Kalischmelze des Drachenbluts (Syst. No. 4741) (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 283) und des Harzes von Gummigutt (Syst. No. 4745) (HLA.,

BA., *A.* 188, 68). Aus Lokansäure (Lokaetin) (Syst. No. 4776) beim Kochen mit konz. Kalilauge, neben Delokansäure $C_{15}H_8O_6$ (?) (KAYSER, *B.* 18, 3427). Aus Filixrot (Syst. No. 4776) durch Kalischmelze, neben Protocatechusäure (MALIN, *A.* 143, 278). Durch Spaltung der Filixsäure (Syst. No. 4865) bei längerem Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub, neben Buttersäure und homologen Phloroglucinen (BÖHM, *A.* 302, 175; 318, 256; 329, 289). Beim Schmelzen von Cyanomaclurin (Syst. No. 4865) mit Kali, neben β-Resorcylsäure (PERKIN, *Soc.* 87, 717). Neben Protocatechusäure bei der Kalischmelze der Verbindung $C_{15}H_{12}O_6$ aus den Blütenblättern von Rosa gallica (Syst. No. 4865) (NAYLOR, CHAPPEL, *C.* 1904 II, 1405), des Tormentillrot (Syst. No. 4865) (REMBOLD, *A.* 145, 8), der Ratanhiagerbsäure (Syst. No. 4865) (RAABE, *J.* 1880, 1060), des Ratanhiarot (Syst. No. 4865) (RAABE, *J.* 1880, 1060), des Malabar-Kino (Syst. No. 4865) (HLASIWETZ, *A.* 134, 122; STENHOUSE, *A.* 177, 188), der Verbindung $C_{13}H_{12}O_6$ aus Aesculus Hippocastanum (Syst. No. 4865) (ROCHLEDER, *J.* 1886, 693), des Kolatannins (Syst. No. 4865) (KNOX, PRESCOTT, *Am. Soc.* 20, 68), der Verbindung $C_{16}H_{12}O_7$ aus Tamarix gallica und T. africana (Syst. No. 4865) (PERKIN, WOOD, *Soc.* 73, 380), sowie des Fukugetins (Syst. No. 4865a) (PERKIN, PHIPPS, *Soc.* 85, 60). Aus Vitexin (Syst. No. 4865) durch Alkalischmelze, neben p-Oxy-benzoesäure und Essigsäure, oder durch Kochen mit Kalilauge, neben p-Oxy-acetophenon (PERKIN, *Soc.* 73, 1023; BARGER, *Soc.* 89, 1219). Neben p-Oxy-benzoesäure bei der Kalischmelze des Homovitexins (Syst. No. 4865) (PERKIN, *Soc.* 73, 1029) und des Scutellareins (Syst. No. 4865) (MOLISCH, GOLDSCHMIEDT, *M.* 22, 694). Aus Scoparin (Syst. No. 4865) beim Schmelzen mit Ätzkali, neben Vanillinsäure und Protocatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 138, 190; GOLDSCHMIEDT, v. HEMMELMAYR, *M.* 15, 344), sowie in geringer Menge beim Kochen mit 6—7%iger Kalilauge, neben Acetovanillon (GOLDSCHMIEDT, v. HEMMELMAYR, *M.* 15, 337). Aus β-Rhamnocitrin (Syst. No. 4865) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (TSCHIRCH, POLACCO, *Ar.* 238, 472).

Darstellung.

1,2 kg 1.3.5-Trinitro-benzol reduziert man mit 5,5 kg Zinn und ca. 12 Liter Salzsäure, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und verdünnt den Rückstand auf 10 Liter. Man bestimmt titrimetrisch die gesamte Menge des Chlors und setzt danach so viel Ätznatron (ca. 2,6 kg), gelöst in Wasser, hinzu, daß in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)_3 + 3SnCl_2$ bleibt. Man verdünnt nun auf 28 Liter, kocht 20 Stdn., filtriert, engt auf ca. 25 Liter ein und läßt das Phloroglucin auskrystallisieren. Ausbeute ca. 590 g. Aus der Mutterlauge fällt man durch Neutralisation mit NaOH oder Soda das Zinn aus, dampft ein und extrahiert mit Amylalkohol den Rest des Phloroglucins (ca. 240 g). Gesamtausbeute ca. 90% der Theorie (WEIDEL, POLLAK, *M.* 21, 20). — Man schmilzt Resorcin etwa 25 Minuten lang mit einem ziemlich großen Überschuß von Ätznatron, bis die stürmische Gasentwicklung nachläßt und die Masse hell schokoladenfarbig geworden ist; dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). Etwa beigemengtes Resorcin entfernt man durch Erhitzen des von Zeit zu Zeit angefeuchteten Phloroglucins auf 100°, wobei Resorcin wegsublimiert (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). Von beigemengtem 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl kann Phloroglucin durch Lösen in heißer Salzsäure (D: 1,06), aus der nur das 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl beim Erkalten auskrystallisiert, getrennt werden (FRAPS, *Am.* 24, 270), besser durch Eisessig, der in der Kälte fast nur Phloroglucin löst (G. COHN, Privatmitt.). Oder man führt das Rohphloroglucin in Phloroglucincarbonsäure (Syst. No. 1135) über (WILL, *B.* 18, 1323) und zersetzt dieses durch Kochen mit $1^1/_2$ Tln. Wasser bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (SKRAUP, *M.* 10, 724).

Physikalische Eigenschaften.

Tafeln und Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser) (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). Rhombisch (WÜLFING, *B.* 20, 298). Wird bei 100° wasserfrei (TIE., WILL). Schmilzt wasserfrei bei raschem Erhitzen bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger (200—209°) (BAEYER, *B.* 19, 2187). Das Hydrat schmilzt bei 117° (WILL, *B.* 20, 297), im geschlossenen Röhrchen bei 113—116° (KAUFLER, *M.* 21, 994). Sublimiert z. T. unzersetzt (HLASIWETZ, *J.* 1855, 702). Löst sich krystallwasserhaltig in 93 Tln. Wasser, krystallwasserfrei in 118 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (BÖHM, *A.* 302, 175 Anm.). Wärmetönung beim Lösen von wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Phloroglucin in Wasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] 48, 542; WERNER, Ж. 18, 29. Phloroglucin wird aus der wäßr. Lösung zum großen Teil durch NaCl gefällt (TIE., WILL, *B.* 14, 954). Leicht löslich in Äther (HOFFMANN, *B.* 9, 688) und Alkohol (HLA., *J.* 1855, 702 Anm.). Läßt sich aus neutralen Lösungen durch Äther leichter ausziehen als aus sauren (TIE., WILL, *B.* 14, 954). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 81, 929; HEDLEY, *Soc.* 89, 730. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 617,650 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 469). Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung: BADER, *Ph. Ch.* 6, 292. Elektrocapillare

Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 319. Verbindet sich mit Alkalien (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). Wärmetönung bei der stufenweisen Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] 43, 542; WERNER, Ж. 18, 29. Verhält sich bei der Leitfähigkeits-Titration wie ein zweiwertiges Phenol (THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 88, 735). Salzbildung mit Ammoniak: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 48, 319; MICHAEL, HIBBERT, *B.* 40, 4387.

Chemisches Verhalten.

Phloroglucin geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5$ (S. 1099) über (PICCARD, *B.* 7, 891). Die alkal. Lösung des Phloroglucins absorbiert Sauerstoff, aber schwächer als Pyrogallol (WEYL, GOTH, *B.* 14, 2873). Phloroglucin reduziert alkal. Kupferlösung (HOFFMANN, *B.* 9, 688). Reduziert Goldchlorid-, Platinchlorid- und Silbernitratlösung unter Bildung von Hydrosolen der Metalle (GARBOWSKI, *B.* 36, 1217). Bei energischer Einw. von Salpetersäure auf Phloroglucin entsteht Oxalsäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 200). Beim allmählichen Eintragen von Phloroglucin in mäßig verdünnte und erwärmte Salpetersäure entsteht Nitrophloroglucin (HLA., *A.* 119, 200). Phloroglucin wird von Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener wäßr. Lösung zu Cyclohexantriol-(1.3.5) reduziert (W. WISLICENUS, *B.* 27, 358). Chlor, in eine wäßr. Phloroglucinlösung geleitet, bildet zunächst Trichlorphloroglucin und dann symm. Tetrachloraceton und Dichloressigsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132; ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1478). Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von wasserfreiem Phloroglucin in Chloroform entsteht zunächst Trichlorphloroglucin, dann Hexachlorcyclohexantrion-(1.3.5) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1470, 1473; vgl. WEBSTER, *Soc.* 47, 423). Beim Versetzen einer ziemlich konz. Lösung von Phloroglucin in Wasser mit nicht überschüssigem (HERZIG, *M.* 6, 885) Brom erhält man Tribromphloroglucin (HLASIWETZ, *J.* 1855, 702); besser gewinnt man es durch Eintropfen von 3 Mol.-Gew. trocknem Brom in eine Lösung von wasserfreiem Phloroglucin in Eisessig (HERZIG, *M.* 6, 885; HE., KASERER, *M.* 23, 577). Wärmetönung bei der Bildung von Tribromphloroglucin: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* [2] 43, 544. Gibt man zu 10 Tln. Phloroglucin, gelöst in 1000 Tln. Wasser, bei 40° 50 Tle. Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, so entsteht (nach vorübergehender Bildung von Tribromphloroglucin) Pentabromcyclohexantrion-(1.3.5) $OC<\begin{smallmatrix}CBr_2\cdot CO\\CBr_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CHBr + H_2O$ (Syst. No. 694) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1728). Fügt man zu 10 Tln. Phloroglucin, gelöst in 1000 Tln. Wasser, bei 40° 70 Tle. Brom in 3 Portionen, so erhält man (nach vorübergehender Bildung von Tribromphloroglucin) Hexabromcyclohexantrion-(1.3.5), neben etwas Heptabromacetylaceton $CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CHBr_2$ (Bd. I, S. 786) und Oktabromacetylaceton (Phlorobromin) (Bd. I, S. 788) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1711, 1723, 1729). Beim Behandeln einer Lösung von 1 Tl. wasserhaltigem Phloroglucin in 2000 Tln. Wasser mit 8 Tln. Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, gewinnt man Oktabromacetylaceton (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1717; vgl. BENEDIKT, *A.* 189, 165; HAZURA, BENEDIKT, *M.* 8, 702). Durch Einw. von 100 Tln. PBr_5 auf 14 Tle. Phloroglucin, gelöst in Benzol, erhält man Tribromphloroglucin (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 883). Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. KNO_2 auf eine verd., mit Essigsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Wasser entsteht Cyclohexantrion-(2.4.6)-trioxim-(1.3.5) (bezw. Trinitrosophloroglucin) (Syst. No. 734) (BENEDIKT, *B.* 11, 1375). Behandelt man 4 g wasserfreies Phloroglucin, gelöst in 300 ccm entwässertem Äther, mit ca. 4 ccm Salpetersäure (D: 1,25), die mit nitrosen Gasen gesättigt ist, und destilliert dann den Äther aus einem etwa 80° warmem Wasserbade ab, so erhält man Phlorein $C_{18}H_{11}O_7N$ (S. 1100) (BENEDIKT, *A.* 178, 93). Einw. von Salpetersäure auf Phloroglucin s. o. Durch Zusammenreiben von entwässertem Phloroglucin mit der berechneten Menge $H_2S_2O_7$ erhält man Phloroglucinsulfonsäure (Syst. No. 1569) (H. SCHIFF, *A.* 178, 191). Salzbildung des Phloroglucins mit Ammoniak s. Zeile 5 v. o. Läßt man 10 g wasserfreies Phloroglucin mit 45 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak im zugeschmolzenen mit Wasserstoff gefülltem Rohr $1^1/_2$—2 Tage stehen, so bildet sich 5-Amino-resorcin (Phloramin) (Syst. No. 1889) (POLLAK, *M.* 14, 419; vgl. HLASIWETZ, *A.* 119, 202); bei 4-wöchiger Einw. des Ammoniaks entsteht 3.5-Diamino-phenol (Syst. No. 1854) (PO., *M.* 14, 425). Phloroglucin reagiert mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin unter Bildung von 1.3.5-Trishydroxylamino-benzol bezw. Cyclohexantrioxim-(1.3.5) (Syst. No. 1936) (BAEYER, *B.* 19, 159). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit 25%iger Kalilauge auf 160° erfolgt Spaltung in CO_2, Aceton und Essigsäure (COMBES, *Bl.* [3] 11, 716). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) auf 140° oder beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5$ (S. 1099) (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594; HERZIG, POLLAK, *M.* 15, 704). Beim Erwärmen einer eisessigsauren Phloroglucinlösung mit Salzsäure auf 85° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{13}O_6Cl$ („Triphloroglucichlorid", S. 1100) (HESSE, *A.* 278, 334). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit $POCl_3$ bildet sich Phloroglucid (H. SCHIFF, *A.* 172, 358). Phloroglucin gibt mit Quecksilberoxydnitrat in verd. Lösung einen weißen Niederschlag (CREMER, *Z. B.* 36, 121).

Gibt man zu einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 6 Mol.-Gew. Methyljodid bei Wasserbadtemperatur allmählich die entsprechende Menge methyl-

alkoholischer Natriummethylatlösung, so gewinnt man Phloroglucintrimethyläther (65%) (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 786). Läßt man aber auf Phloroglucin, gelöst in Methylalkohol, erst methylalkoholische Natriummethylatlösung (aus 6 At.-Gew. Na) und dann auf dem Wasserbade 6 Mol.-Gew. Methyljodid einwirken und wiederholt nach Abdestillieren des Methylalkohols und unangegriffenen Methyljodids diese Operation, so findet Kernmethylierung statt, und es bilden sich 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694), 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694) und 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694) neben den Methyläthern des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) und 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) (SPITZER, *M.* **11**, 104, 287; vgl. MARGULIES, *M.* **9**, 1046, 1049; **10**, 459). Bringt man 6 Mol.-Gew. Äthyljodid mit 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 6 Mol.-Gew. KOH, gelöst in Alkohol, zur Reaktion, so erhält man 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (HERZIG, ZEISEL, *M.* **9**, 221), 1.1.3.3.5.5-Hexaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694), den Äthyläther des 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) und den Äthyläther des 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) (HERZIG, ZEISEL, *M.* **9**, 893). Die Reaktion des Phloroglucins in alkal. Lösung mit Alkylhaloiden ist abhängig von deren Struktur, indem mit wachsendem Molekül und zunehmender Verzweigung der Kette die Kernalkylierung zurücktritt; so entstehen mit Benzylchlorid nur Benzyläther des Phloroglucins (KAUFLER, *M.* **21**, 1003). Läßt man wasserfreies Phloroglucin mit Methylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich Phloroglucindimethyläther (60% der Theorie) und etwas Phloroglucinmonomethyläther (15% der Theorie) (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 22). Bei der Behandlung von Phloroglucin mit Methylalkohol und HCl in der Wärme entsteht auch etwas Phloroglucintrimethyläther (HERZIG, KASERER, *M.* **21**, 876). Erwärmt man Phloroglucin, in Methylalkohol suspendiert, mit der $1^1/_2$-fachen Menge Dimethylsulfat unter tropfenweisem Zusatz von Kalilauge bis zur beginnenden Alkalität, so entsteht Phloroglucintrimethyläther (37,9% der Theorie) neben Phloroglucinmonomethyläther und Phloroglucindimethyläther (HERZIG, WENZEL, *M.* **27**, 785). Behandelt man eine absol.-alkoh. Lösung von Phloroglucin mit HCl, so erhält man Phloroglucindiäthyläther und wenig Phloroglucinmonoäthyläther (WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 355; vgl. WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2107). — Wäßr. Formaldehydlösung wirkt ohne Kondensationsmittel auf Phloroglucin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. In Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylmethan (Methylendiphloroglucin) neben höhermolekularen Produkten (COUNCLER, *Ch. Z.* **20**, 599; BOEHM, *A.* **329**, 270; vgl. NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81). Nach CLOWES, TOLLENS (*B.* **32**, 2843 Anm.) führt die Kondensation von Formaldehyd und Phloroglucin mittels Salzsäure bei 70—80° zu einer Verbindung $(C_7H_6O_3)_x$ (S. 1100). Behandelt man Phloroglucin und Knallquecksilber in äther. Suspension mit HCl, so erhält man das salzsaure Oxim des Phloroglucinaldehyds (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1446). Beim Erhitzen von wasserfreiem Phloroglucin mit m-Nitro-benzaldehyd auf 200—230° entsteht 3''-Nitro-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxy-triphenylmethan (S. 1205) (BERTONI, *G.* **21** I, 173). Beim Einleiten von HCl in eine Eisessiglösung von Phloroglucin und Acetylaceton erhält man 5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2419) (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1203). Analog bildet sich mit Methylacetylaceton 5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumchlorid (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1799), mit Benzoylaceton 5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2423) (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1795). Glycerinaldehyd kondensiert sich bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. Phloroglucin zu einer Verbindung $C_{15}H_{16}O_8$ (S. 1100) (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3104). Auch mit Zuckerarten reagiert Phloroglucin bei Gegenwart von Salzsäure, so mit Arabinose zu der Verbindung $C_{11}H_{12}O_6$ (S. 1101), mit d-Glykose zu der Verbindung $C_{12}H_{12}O_6$, mit d-Mannose zu der Verbindung $C_{36}H_{38}O_{19}$, mit d-Galaktose zu der Verbindung $C_{36}H_{38}O_{18}$, mit d-Fructose zu der Verbindung $C_{36}H_{34}O_{17}$ (COUNCLER, *B.* **28**, 25). Kondensation von Phloroglucin mit Benzaldehyd: MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 132; LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1132, 1179. Beim Erhitzen von 50 g Benzoin mit 10 g Phloroglucin und 80 g 73%iger Schwefelsäure auf 150° erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2952) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1042). Vanillin kondensiert sich mit Phloroglucin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure zu 2.4.6.2'.4'.6'.4''-Heptaoxy-3''-methoxy-triphenylmethan (S. 1209) (ETTI, *M.* **3**, 640). Die Kondensation von Phloroglucin mit 2.4-Diäthoxy-benzoylaceton führt zu 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2453) (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4716), diejenige mit 2.3.4-Trimethoxy-benzoylaceton zu 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2455) (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 2029). Durch Einleiten von HCl

in eine Lösung von wasserfreiem Phloroglucin und Blausäure in Äther fällt das salzsaure Aldimid des Phloroglucinaldehyds aus, das beim Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure den freien Aldehyd liefert (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 280). Phloroglucin gibt mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink im geschlossenen Rohr oberhalb 150° 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin (Syst. No. 848) (HELLER, LANGKOPF, *B.* **42**, 2739). Mit Säurehaloiden reagiert Phloroglucin in alkal. Lösung stets unter Bildung der O-Acyl-derivate (KAUFLER, *M.* **21**, 993, 1004). Beim Erwärmen von Phloroglucin mit Acetylchlorid am Rückflußkühler entsteht Phloroglucintriacetat (HLASIWETZ, *A.* **119**, 201). Läßt man 4 Äquivalent Acetylchlorid auf Phloroglucin bei Gegenwart von $FeCl_3$ einwirken, behandelt das Reaktionsprodukt mit kochendem Wasser und verseift es mit 70%iger Schwefelsäure, so resultiert 2.4.6-Trioxy-1.3-diacetyl-benzol in geringer Menge (Syst. No. 825) (NENCKI, *B.* **32**, 2417; vgl. NENCKI. *B.* **30**, 1767). Beim Erhitzen von 10 g Phloroglucin mit 7—8 g Phthalsäureanhydrid auf 170—180° entsteht Phloroglucinphthalein $C_{20}H_{12}O_7$ (Syst. No. 2843) (LINK, *B.* **13**, 1652; LIEBERMANN, ZERNER, *B.* **36**, 1071). Leitet man CO_2 in eine über Natrium (1 At.-Gew. oder mehr) siedende Lösung von Phloroglucin in Äther, so erhält man Phloroglucin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1135) (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] 10 II, 242). Diese entsteht auch, wenn man 1 Tl. Phloroglucin in 1 Tl. Wasser bei 60—70° mit 2 Tln. $KHCO_3$ behandelt (SKRAUP, *M.* **10**, 724; vgl. WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2103; WILL, *B.* **18**, 1323; AF HÄLLSTRÖM, *B.* **38**, 2288), oder wenn man in ein Gemisch von Phloroglucin, $KHCO_3$ und Glycerin CO_2 leitet (BRUNNER, *A.* **351**, 324). Bei der Destillation von Phloroglucin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entstehen 1.3-Dioxy-xanthon (Syst. No. 2535) und die beiden Verbindungen

und

(Syst. No. 2836) (v. KOSTANECKI, NESSLER, *B.* **24**, 1896, 3981; v. KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* **25**, 1656). Beim Destillieren gleichmolekularer Mengen Phloroglucin und Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht 1.3.7-Trioxy-xanthon (Gentisein) (Syst. No. 2556) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* **15**, 4). Bei der Kondensation gleichmolekularer Mengen Phloroglucin und Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 5.7-Dioxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2189). Läßt man 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 3 Mol.-Gew. Acetessigester mit konz. Schwefelsäure mehrere Tage stehen, so erhält man neben diesem die Verbindung der Formel I (Syst. No. 2961) (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* **20**, 1330). Fügt man zu alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 1 At.-Gew. Na) 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und dann 1 Mol.-Gew. α-Chlor acetessigester und erwärmt bis zum Eintritt neutraler Reaktion, so erhält man 4.6-Dioxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (Formel II) (Syst. No. 2615) (LANG, *B.* **19**, 2934). Kondensiert man 1 Mol.-Gew. trocknes Trinatriumphloroglucin mit 3 Mol.-Gew. α-Chlor-acetessigester, so entsteht die Verbindung der Formel III (Syst. No. 2971) (LANG, *B.* **19**, 2935). Beim Erwärmen von Phloroglucin mit Benzoylessigester, etwas Eisessig und $ZnCl_2$ entsteht 5.7-Dioxy-4-phenyl-cumarin (v. KOSTANECKI, WEBER, *B.* **26**, 2907). Kondensiert man α-[o-Carboxy-benzyl]-acetessigester mit

Phloroglucin durch Leiten von HCl in die Eisessiglösung, so entsteht 5.7-Dioxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzyl]-cumarin (Syst. No. 2625) (Bülow, Siebert, *B.* **38**, 485). Beim Leiten von HCl in eine Eisessiglösung von Phthalylacetessigester und Phloroglucin erhält man 5.7-Dioxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-cumarin (Formel IV auf S. 1097) (Syst. No. 2626) (Bülow, Siebert, *B.* **38**, 481). — Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Äthylamin (in 30 %iger Lösung) auf 110—120° im Druckrohr entsteht 3.5-Bis-äthylamino-phenol (Syst. No. 1854) (Pollak, *M.* **14**, 403). Bei 6-stdg. Erhitzen von 10 g Phloroglucin, mit wasserfreiem Calciumchlorid gemischt, mit 14,5 g Anilin auf 140—150° entsteht 3.5-Dianilino-phenol (Syst. No. 1854) (Minunni, *G.* **20**, 343). Erhitzt man 1 Tl. Phloroglucin mit 4 Tln. Anilin und 5 Tln. $CaCl_2$ auf 210°, so erhält man 1.3.5-Trianilino-benzol (Syst. No. 1800) (Min., *G.* **20**, 337). Aus Phenylisocyanat und Phloroglucin (am besten bei Gegenwart von etwas Soda) entsteht Phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäure-trianilid (Dieckmann, Hoppe, Stein, *B.* **37**, 4631, 4637; Michael, *B.* **38**, 47; Michael, Cobb, *A.* **363**, 76). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Phenylisocyanat und etwas Benzol auf 200° entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{21}O_6N_3$ vom Schmelzpunkt 123° (s. bei Phenylisocyanat, Syst. No. 1640) (Goldschmidt, Meissler, *B.* **23**, 269; vgl. Die., Ho., St., *B.* **37**, 4631 Anm. 5; Mich., Cobb, *A.* **363**, 77). Phloroglucin gibt beim Erwärmen mit p-Nitroso-dimethylanilin und KOH in alkoh. Lösung ein gefärbtes Kondensationsprodukt (Sachs, D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407). Beim Erwärmen von Phloroglucin mit o-Amino-benzylalkohol und verd. Schwefelsäure entsteht 2.4.6-Trioxy-2′-amino-diphenylmethan (Friedländer, *M.* **23**, 986). Beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen von o-Amino-benzaldehyd und Phloroglucin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge entsteht 1.3-Dioxy-acridin (Syst. No. 3140)

I. II. III.

(Eliasberg, Friedländer, *B.* **25**, 1758). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. o-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Phloroglucin auf 115—120°, so entsteht als Hauptprodukt das Oxychinacridin der Formel I (Syst. No. 3519), neben geringen Mengen 1.3-Dioxy-acridin und Phlorchinyl (Formel II) (Syst. No. 3824); Phlorchinyl ist Hauptprodukt, wenn man 3—4 Mol.-Gew. o-Amino-benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Phloroglucin verwendet (v. Niementowski, *B.* **39**, 386; *C.* **1906** II, 1437). Phloroglucin gibt bei halbstündigem Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Anthranilsäure auf 170—190° neben Oxychinacridon $C_{20}H_{12}O_3N_2$ (Formel III oder IV) 1.3-Dioxy-acridon (Formel V) und dessen Anil (Formel VI) (v. Nie., *B.* **29**, 78; Baczyński, v. Nie., *B.* **38**, 3009; *C.* **1905** II, 1735). Läßt man 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in absol. Alkohol 24 Stdn. stehen, so entsteht ein Additionsprodukt $C_6H_6O_3 + 3C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ (Syst. No. 1947); bei 4—6-tägigem Stehen dieser Mischung bildet sich 3.5-Bis-phenylhydrazino-phenol $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Syst. No. 2078)

IV. V. VI.

(Baeyer, Kochendoerfer, *B.* **22**, 2191). — Phloroglucin liefert beim Methylieren mit Diazomethan in Äther Phloroglucintrimethyläther (Nierenstein, *C.* **1906** I, 553), neben einem Gemisch von Mono- und Dimethyläther (Herzig, Wenzel, *M.* **27**, 784). Beim Vermischen wäßriger Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und je 2 Mol.-Gew. Anilinnitrat und $NaNO_2$ entstehen 2-Benzolazo-phloroglucin (Syst. No. 2131) und 2.4-Bis-benzolazo-phloroglucin (Syst. No. 2131) (Ekecrantz, Rising, *Öf. Sv.* **1897**, 637; vgl. Weselsky, Benedikt, *B.* **12**, 226). In Gegenwart von Sodalösung führt die Kuppelung mit Benzoldiazoniumsalz ausschließlich zum 2.4.6-Tris-benzolazo-phloroglucin (Syst. No. 2131) (A. Perkin, *Soc.* **71**, 1154). Dagegen kuppelt Phloroglucin mit 3 Mol.-Gew. diazotiertem p-Brom-anilin auch bei Abwesenheit von Alkali (Ek., Ri.). Einw. von p-Oxy-benzoldiazoniumnitrat auf Phloroglucin: We., Be., *B.* **12**, 227. Aus Diazoaminobenzol und Phloroglucin in alkoh. Lösung konnten nur 2-Benzolazo- und 2.4-Bis-benzolazo-phloroglucin erhalten

werden (Ek., Ri.; vgl. We., Be.). — Furfurol gibt mit Phloroglucin bei Gegenwart von Salzsäure ein unlösliches Kondensationsprodukt, das zur quantitativen Bestimmung von Furfurol (Syst. No. 2461) dient (Welbel, Zeisel, *M.* **16**, 310). Einw. von Diazomethan s. S. 1098. Phloroglucin kondensiert sich mit Alloxan zu der Verbindung $(HO)_3^{2.4.6}C_6\left(-C(OH)<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO\right)_3^{1.3.5}$ (Syst. No. 4187) (Boehringer & Söhne, D. R. P. 114904; *C.* **1900** II, 1091; vgl. D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

Physiologisches Verhalten.

Phloroglucin schmeckt süß (Hlasiwetz, *A.* **96**, 120). Fällt Eiweißlösung nicht (Andeer, *B.* 17 Ref., 334). Giftwirkung auf Pflanzen: True, Hunkel, *Bot. Zentralblatt* **76** [1898], 327. Für Frösche ist Phloroglucin nach Straub (*A. Pth.* **46**, 20) unwirksam, während nach Stolnikow (*H.* **8**, 277) eine Dosis von 0,04 g bei subcutaner Applikation tödlich ist. Auf Hunde wirkt eine Dosis von 1—1,2 g pro kg, in wäßr. Lösung in die Jugularis eingespritzt, tödlich (Gibbs, Hare, *Am.* **12**, 377; vgl. Gibbs, Reichert, *Am.* **16**, 444). Weiteres über das physiologische Verhalten des Phloroglucins s. in Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 676.

Farbreaktionen.

Phloroglucin gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blauviolette Färbung (Hoffmann, *B.* **9**, 688; Tiemann, Will, *B.* **14**, 954; vgl. Baeyer, *B.* **19**, 159). Farbreaktion mit Natriumdioxyd: Alvarez, *Chem. N.* **91**, 125; *Bl.* [3] **33**, 713; *G.* **35** II, 432. Farbreaktion mit Natriumhypobromit: Dehn, Scott, *Am. Soc.* **30**, 1419. Die wäßr. Lösung des Phloroglucins färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak violettrot (Böhm, *A.* **302**, 176 Anm.). Phloroglucin liefert in wäßr. Lösung bei tropfenweisem Zusatz einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine goldgelbe Färbung (Candussio, *Ch. Z.* **24**, 300). Phloroglucin zeigt die Liebermannsche Reaktion mit salpetrigsäurehaltiger konz. Schwefelsäure (Liebermann, *B.* **7**, 249). Eine saure Vanillinlösung (1 Tl. Vanillin, 100 Tle. Alkohol, 100 Tle. Wasser, 600 Tle. konz. Salzsäure) gibt mit Phloroglucin eine rote Färbung, eine Reaktion, die noch 0,001 mg Phloroglucin erkennen läßt (Lindt, *Fr.* **26**, 260; vgl. indessen Hartwich, Winckel, *Ar.* **242**, 464). Phloroglucin färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot (Nachweis von Holzschliff und verholzten Geweben) (Wiesner, *D.* **227**, 397; v. Wagner, *D.* **228**, 173; vgl. auch Nierenstein, *C.* **1906** I, 553). Phloroglucin-Salzsäure gibt mit allen Verbindungen, die eine Allylgruppe oder eine substituierte Allylgruppe enthalten, eine Rotfärbung (K. Kobert, *Fr.* **46**, 711). Phloroglucin liefert noch in sehr verd. Lösung mit Benzoldiazoniumnitrat (Anilinnitrat + KNO_2) einen roten Niederschlag (vgl. S. 1098) (Weselsky, *B.* **8**, 967; **9**, 216; vgl. Cazeneuve, Hugounenq, *Bl.* [2] **49**, 339).

Salze und Additionsprodukte des Phloroglucins.

$NH_3 + C_6H_6O_3$. *B.* Beim Leiten von Ammoniak bei 0° durch die äther. Lösung (0,05 g in 16 Tropfen) (Michael, Hibbert, *B.* **40**, 4387). Weiß, krystallinisch. F: 88—91°. Unbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. — $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Man löst Phloroglucin in etwas Eisessig, kocht die Lösung einige Minuten, gießt sie nach dem Erkalten in eine konz. Mercuriacetat-Eisessig-Lösung und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden (Leys, *C.* **1905** I, 1531). Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $2PbO + C_6H_6O_3$ (bei 100°). *B.* Durch Fällen von Phloroglucin mit Bleiessig (Hlasiwetz, *A.* **96**, 121; *J.* **1855**, 702). — $(OBi)_2C_6H_4O_3$. *B.* Durch Einw. von gelatinösem Wismuthydroxyd auf überschüssige Phloroglucin-carbonsäure-(2) bei Wasserbadtemperatur unter Entwicklung von Kohlendioxyd (Thibault, *Bl.* [3] **29**, 682). — Verbindung mit Triäthylamin $N(C_2H_5)_3 + 2C_6H_6O_3$. *B.* Aus Triäthylamin und äther. Phloroglucinlösung bei —10° (Michael, Smith, *A.* **363**, 55). F: 103—104°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_6H_6O_3$ s. Bd. I, S. 586.

Umwandlungsprodukte des Phloroglucins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 = C_{12}H_5(OH)_5$. Ist möglicherweise als 2.4.6.3'.5'-Pentaoxy-diphenyl $(HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_2(OH)_3$ aufzufassen (Herzig, Kohn, *M.* **29**, 677). — *B.* Beim Erhitzen von Phloroglucin (Piccard, *B.* **7**, 891). Beim Erwärmen von Phloroglucin mit Salzsäure (Hlasiwetz, *J.* **1865**, 594; He., Pollak, *M.* **15**, 703). Beim Leiten von HCl in die alkoh. Lösung von Phloroglucin, neben dem Hauptprodukt Phloroglucindiäthyläther (Will, Albrecht, *B.* **17**, 2106; He., Po.). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) auf 140° (Hl.). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit $POCl_3$ (H. Schiff, *A.* **172**, 358). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120° (Hl.). Wenig löslich in heißem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Äther (Hl.). Liefert mit Brom in

Eisessig Pentabromphloroglucid (HE., K.). Gibt mit Methylalkohol + HCl Phloroglucid-monomethyläther, mit Dimethylsulfat und Kalilauge sowie mit Diazomethan Phloroglucid-pentamethyläther (HE., K.). Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (BENEDIKT, *A.* **185**, 118).

Phloroglucid-monomethyläther $C_{13}H_{12}O_5 = C_{12}H_5(OH)_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucid mit Methylalkohol und HCl (HERZIG, KOHN, *M.* **29**, 680). — Krystalle (aus Wasser). F: 222—225°.

Phloroglucid-pentamethyläther $C_{17}H_{20}O_5 = C_{12}H_5(O \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Phloroglucid mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat und Kalilauge (HE., K., *M.* **29**, 679). Aus Phloroglucid-monomethyläther mit Diazomethan (HE., K.). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 117—120°. — Gibt mit Brom Tetrabromphloroglucid-pentamethyläther.

Phloroglucid-monoäthyläther $C_{14}H_{14}O_5 = C_{12}H_5(OH)_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phloroglucid mit Alkohol + HCl (HE., K., *M.* **29**, 681). — Krystalle (aus Wasser). F: 165—168°.

Phloroglucid-methyläther-tetraacetat $C_{21}H_{20}O_9 = C_{12}H_5(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Phloroglucid-monomethyläther beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HE., K., *M.* **29**, 682). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 102—105°.

Phloroglucid-pentaacetat $C_{22}H_{20}O_{10} = C_{12}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Man behandelt Phloroglucid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und fällt mit Wasser (HE., *M.* **19**, 380). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 105—107°.

Tetrabromphloroglucid-pentamethyläther $C_{17}H_{16}O_5Br_4 = C_{12}HBr_4(O \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Phloroglucid-pentamethyläther mit Brom (HE., K., *M.* **29**, 685). — Farblose Krystalle (aus Essigester). F: 228—229°.

Pentabromphloroglucid $C_{12}H_5O_5Br_5 = C_{12}Br_5(OH)_5$. *B.* Aus 2 g Phloroglucid in Eisessig oder Dichloräthylen mit Brom (HE., K., *M.* **29**, 683). — Farblose, glashelle Krystalle (aus Essigester). F: 242—245°. Sehr wenig löslich in Dichloräthylen, Benzol und Alkohol, leichter in Essigester und Chloroform. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Pentabromphloroglucid-pentaacetat. Liefert mit Diazomethan Pentabromphloroglucid-pentamethyläther. Spaltet mit siedendem alkoh. Kali das gesamte Brom ab.

Pentabromphloroglucid-pentamethyläther $C_{17}H_{15}O_5Br_5 = C_{12}Br_5(O \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Pentabromphloroglucid und Diazomethan (HE., K., *M.* **29**, 683). — F: 200—202°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Pentabromphloroglucid-pentaacetat $C_{22}H_{15}O_{10}Br_5 = C_{12}Br_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Pentabromphloroglucid mit siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HE., K., *M.* **29**, 684). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 204—206°.

Triphloroglucichlorid $C_{18}H_{13}O_6Cl$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 2 g Phloroglucin mit 12 ccm Eisessig und 4 ccm Salzsäure (D: 1,189) im geschlossenen Rohr auf 85° (HESSE, *A.* **276**, 334). — Orangerote Nädelchen mit $2^1/_2 H_2O$. Wird bei 120° wasserfrei. Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, sehr wenig in kaltem Eisessig und Aceton, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Triphloroglucid (s. u.).

Triphloroglucid $C_{18}H_{14}O_7$. *B.* Durch Auflösen von Triphloroglucichlorid (s. o.) in Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure (HESSE, *A.* **276**, 336). — Dunkelgelbes Krystallpulver. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, das bei 120° entweicht. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in Alkalien.

Phlorein $C_{18}H_{11}O_7N$. *Darst.* Je 4 g wasserfreies Phloroglucin werden in 300 ccm entwässertem Äther gelöst und mit ca. 4 ccm Salpetersäure (D: 1,25), die mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) gesättigt ist, versetzt. Der Äther wird aus einem 80° heißen Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Wasser gewaschen und dann unter einer Ätherschicht mit Zink und verd. Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Reduktionsprodukt zieht man mit Äther aus, verdunstet den Äther, wobei schon zum großen Teile Rückoxydation zu dem Farbstoff eintritt, löst den Rückstand in NH_3 und fällt die Lösung mit verd. Salzsäure (BENEDIKT, *A.* **178**, 93). — Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure mit tiefbrauner Farbe und in Alkalien mit Purpurfarbe. — Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure hauptsächlich zu Oxalsäure oxydiert. Gibt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Verbindung $(C_7H_6O_2)_x$. *B.* Aus Formaldehyd und Phloroglucin in salzsaurer Lösung bei 70—80° (CLOWES, *B.* **32**, 2842). — Hygroskopische Masse. Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in konz. Kalilauge mit ziegelroter Farbe.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_8$. *B.* Durch 9—10-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycerinaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in viel Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3104). — Blättchen. Färbt sich oberhalb 200° orange. Schmilzt noch nicht bei 280°. Unlöslich in Ligroin und Äther, kaum löslich

in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in heißem Wasser, ziemlich leicht in Aceton, Pyridin und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge wirkt stark reduzierend.

„Arabinosephloroglucid" $C_{11}H_{12}O_6$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 5 Tln. Arabinose, 5,4 Tln. Phloroglucin und 30 Tln. Wasser (COUNCLER, *B.* **29**, 27). — Bleiglättefarbiges Pulver.

„Glykosephloroglucid" $C_{12}H_{12}O_6$. *B.* Bei langsamem Einleiten (unter Kühlung) von HCl (aus 100 g NaCl + H_2SO_4) in ein Gemisch aus 6 g d-Glykose, 5,4 g Phloroglucin und 30 ccm Wasser (C., *B.* **29**, 25). — Citronengelber bis olivenbrauner, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich gegen 200°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Ein Phloroglucinglykosid $C_{12}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ s. bei Abbauprodukten des Apiins, Syst. No. 4776.

„Mannosephloroglucid" $C_{36}H_{38}O_{19}$. *B.* Durch Einw. von HCl auf d-Mannose und Phloroglucin in Wasser (COUNCLER, *B.* **28**, 26). — Ledergelb, amorph. Färbt sich bei **249°** dunkelbraun.

„Galaktosephloroglucid" $C_{36}H_{38}O_{19}$. *B.* Durch Einw. von HCl auf d-Galaktose und Phloroglucin in Wasser (C., *B.* **28**, 26). — Ziegelrotes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 210°. In Alkohol nur ziemlich schwer löslich.

„Fructosephloroglucid" $C_{36}H_{34}O_{17}$. *B.* Durch Einw. von HCl auf d-Fructose und Phloroglucin in Wasser (C., *B.* **28**, 26). — Blaugrünes amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Funktionelle Derivate des Phloroglucins.

1.3-Dioxy-5-methoxy-benzol, Phloroglucinmonomethyläther $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 30 g gut getrocknetem Phloroglucin bei $1^1/_2$—2-tägigem Stehen mit 150 bis 200 ccm Methylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, neben dem als Hauptprodukt sich bildenden Phloroglucindimethyläther (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 22). Aus salzsaurem 3.5-Diamino-anisol bei längerem Kochen mit Wasser (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 436). Beim Digerieren von Cotoin mit Zinkstaub und Natronlauge (BÖHM, *A.* **329**, 274). — Tafeln (aus Benzol). Schmeckt süß (W., P.). F: 78—81° (H., A.), 77—80° (B.), 75—78° (W., P.). Kp_{16}: 213° (W., P.); Kp_{12}: 188—189° (H., A.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, Benzol (B.). — Liefert beim Chlorieren in Tetrachlorkohlenstofflösung den Methyläther des 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-ol-(1)-dions-(3.5) (Syst. No. 769) (KASERER, *M.* **28**, 587). Reagiert mit Amylnitrit und alkoh. Kali unter Bildung von 2-Oxy-6-methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (P., GANS, *M.* **23**, 949). Kondensiert sich mit Formaldehyd zu 2.4.2'.4'-Tetraoxy-6.6'-dimethoxy-diphenylmethan (B.). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, mit Chlorkalk eine unbeständige rote Färbung, sie färbt einen Fichtenspan rot (B.).

1-Oxy-3.5-dimethoxy-benzol, Phloroglucindimethyläther $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Stehen von wasserfreiem Phloroglucin in methylalkoholischer, mit HCl gesättigter Lösung (POLLAK, *M.* **19**, 736; WEIDEL, P., *M.* **21**, 22), neben Phloroglucinmonomethyläther (WE., P.). — Kryställchen (aus Benzol durch Ligroin). F: 36—38°; Kp_{17}: 172° bis 175° (P.). — Reagiert mit Chlor unter Bildung des Dimethyläthers des 2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-diol-(1.3)-ons-(5) (Syst. No. 769) (KASERER, *M.* **23**, 584).

1.3.5-Trimethoxy-benzol, Phloroglucintrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucin mit methylalkoholischer Salzsäure in der Wärme in geringer Menge, neben Phloroglucinmono- und -dimethyläther (HERZIG, KASERER, *M.* **21**, 876). Man erhitzt Phloroglucin in methylalkoholischer Lösung mit 6 Mol.-Gew. Methyljodid am Rückflußkühler und tröpfelt die entsprechende Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung hinzu (HER., WENZEL, *M.* **27**, 786). Man versetzt Phloroglucin in methylalkoholischer Suspension mit der $1^1/_2$-fachen Menge Dimethylsulfat und fügt unter Erhitzen tropfenweise Kalilauge hinzu, bis schwach alkalische Reaktion eintritt (HER., WE., *M.* **27**, 785). Aus Phloroglucin in Äther durch eine äther. Diazomethanlösung (HER., WE., *M.* **27**, 784; NIERENSTEIN, *C.* **1908 I**, 553). Aus Phloroglucindimethyläther in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und KOH (WILL, *B.* **21**, 603; POLLAK, *M.* **18**, 738). Aus Phenyl-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 802) durch Kalischmelze (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1123). Aus [3.4-Methylendioxy-phenyl]-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 2842) durch Kalischmelze, neben anderen Produkten (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 52; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 782). — *Darst.* Man kocht 20 g Phloroglucin 5 Stunden mit einer Mischung von 50 g Methylalkohol und 20 g konz. Schwefelsäure, setzt 100 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis die Hauptmenge des Methylalkohols entfernt ist, schüttelt dreimal mit Äther aus, destilliert den Äther ab, versetzt den Rückstand mit 100 g 40%iger Kalilauge und portionsweise mit 60 g Dimethylsulfat, treibt nach beendigter Reaktion mit Wasserdampf über und

krystallisiert aus Petroläther um (MANNICH, *Ar.* **242**, 506). Darst. aus Cotorinden-Rückständen: FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2152.

Prismen (aus Alkohol) (JOBST, HESSE); Würfel (aus Alkohol) (NIERENSTEIN); Säulen (aus Petroläther) (FRIEDLÄNDER, SCHNELL). F: 52,5° (WILL), 52° (HESSE, *A.* **276**, 329). Kp: 255,5° (korr.) (WILL). Sublimierbar (HESSE). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (WILL). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LANDER, *Soc.* **81**, 929. — Gibt mit CrO_3 in Eisessig 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 798) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 786). Bei der Einw. von HNO_3 entsteht als Endprodukt 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4), intermediär entsteht ein blauer Farbstoff, der in der Hauptsache wahrscheinlich aus dem Nitrat[1]) einer Verbindung $C_{18}H_{21}O_6N$ (s. u.) besteht (MANNICH, *Ar.* **242**, 501; vgl. JOBST, HESSE, *A.* **199**, 47; WILL). Liefert bei Einw. von Chlor in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff Trichlorphloroglucintrimethyläther (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 289; KASERER, *M.* **23**, 584). Durch Behandlung mit Brom läßt sich Bromphloroglucintrimethyläther (HESSE), Dibromphloroglucintrimethyläther (HESSE) und Tribromphloroglucintrimethyläther (WILL) erhalten. Phloroglucintrimethyläther liefert mit Benzaldehyd in siedender alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas HCl 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-triphenylmethan, mit Veratrumaldehyd 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktamethoxy-triphenylmethan (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4019). Phloroglucintrimethyläther reagiert mit HCN in Benzol bei Gegenwart von $ZnCl_2$ und HCl unter Bildung des salzsauren Aldimids des 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyds, das, mit heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt, den freien Aldehyd liefert (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 866). Behandelt man eine Lösung von 5 g Phloroglucintrimethyläther und 6 g Acetylchlorid in 25 g Schwefelkohlenstoff mit 8 g $FeCl_3$, so erhält man Methyl-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 798) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2262). Bei Einw. von Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther in Petroläther in Gegenwart von $AlCl_3$ erhielten FRIEDLÄNDER, SCHNELL (*B.* **30**, 2162) neben dem Methyl-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton etwas Methyl-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-keton, während TUTIN, CATON (*Soc.* **97**, 2064) neben Methyl-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-keton als Hauptprodukt 4-Oxy-2.6-dimethoxy-1.3-diacetyl-benzol (Syst. No. 825) gewannen. Erwärmt man 3 g Phloroglucintrimethyläther in Benzollösung mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g $ZnCl_2$, so erhält man 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon (Syst. No. 802); mit 9 g Benzoylchlorid und 5 g $ZnCl_2$ gewinnt man 2.4.6-Trimethoxy-1.3-dibenzoyl-benzol (Syst. No. 833) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 1497, 1499). p-Methoxy-benzoylchlorid kondensiert sich mit Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ zu 2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzophenon, 3.4-Dimethoxy-benzoylchlorid zu 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzophenon, 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid zu 2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon (v. Ko., TA., *B.* **39**, 4023). Die Reaktion zwischen Phloroglucintrimethyläther, Chlorameisensäuremethylester und $AlCl_3$ führt zu 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-methylester (Syst. No. 1135); daneben entstehen der 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester und eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_7$ [Blättchen (aus Benzol). F: 185—187°] (HE., WE., *M.* **23**, 92).

Verbindung $C_{18}H_{21}O_6N$[1]). *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von 0,5 g Phloroglucintrimethyläther mit 4 ccm 33%iger Salpetersäure bis zum Schmelzen des Phloroglucintrimethyläthers (MANNICH, *Ar.* **242**, 507; vgl. JOBST, HESSE, *A.* **199**, 47; WILL, *B.* **21**, 603). Zur Abscheidung der Base verreibt man 1 g des Nitrats mit 7,6 ccm 4%iger alkoh. Kalilauge (M., *Ar.* **242**, 511). — Rote Nadeln mit 1 Mol. Alkohol (aus absol. Alkohol) (M.). Färbt sich beim Übergießen mit verd. Säuren blau (M.). Die Lösungen des Nitrats sind unbeständig; besonders die wäßr. Lösungen entfärben sich mit der Zeit, beim Aufkochen fast augenblicklich, unter Abscheidung von 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (M.). Durch SO_2 wird das Nitrat zu 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-diphenylamin reduziert (M.). — Nitrat[1]). Blaue kupferglänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen unter Zurücklassung von 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Essigäther, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (M.).

1.3-Dioxy-5-äthoxy-benzol, Phloroglucinmonoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Behandlung von Phloroglucin in absol.-alkoh. Lösung mit HCl, neben vorwiegend Phloroglucindiäthyläther (WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 366, 367). Durch Kochen von salzsaurem 3.5-Diamino-phenetol mit Wasser (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 444). — Lichtgelbe Blätter mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 84—86° (H., A.). Kp_{15}: 220° (H., A.); Kp_{30}: 220—221°

[1]) Dem Nitrat ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von K. H. MEYER, REPPE (*B.* **54**, 327) die nebenstehende Konstitutionsformel erteilt worden. Die aus dem Nitrat durch alkohol. Kali abscheidbare Verbindung hat nicht die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}O_6N$, sondern $C_{18}H_{22}O_7N$ und die Konstitution $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot N(:O) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$.

$(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot N(:O) : C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 : O < {CH_3 \atop NO_2}$

(P., *M.* **18**, 745). — Wird durch Alkohol und HCl in den Phloroglucindiäthyläther verwandelt (P.).

1-Oxy-3.5-diäthoxy-benzol, Phloroglucindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phloroglucin durch Behandlung der alkoh. Lösung mit HCl, neben etwas Phloroglucinmonoäthyläther (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2106; WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 355) und Phloroglucid (S. 1099) (HERZIG, P., *M.* **15**, 701, 703). Aus Phloroglucinmonoäthyläther mit Alkohol und HCl (P., *M.* **18**, 745). Beim Behandeln von Phloroglucin-carbonsäure-(2) mit Alkohol und Salzsäure (WI., A.). — *Darst.* Phloroglucin wird in 10 Tln. absol. Alkohol gelöst, mit HCl gesättigt, dann am Rückflußkühler gekocht, wieder mit HCl gesättigt und 12 Stdn. stehen gelassen (WE., P., *M.* **18**, 355). — Nadeln (aus Wasser); Krystalle (aus Äther). Tetragonal bipyramidal (v. LANG, *M.* **18**, 355; *Z. Kr.* **40**, 628; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 91). F: 88—89° (WE., P., *M.* **18**, 356). Destilliert unzersetzt (WI., A.). Kp_{20}: 188—190° (WE., P., *M.* **18**, 355). Mit Wasserdampf flüchtig (WI., A.). — Gibt bei Behandlung mit KNO_2 in alkoh.-essigsaurer Lösung 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) und 2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Syst. No. 798) (MOLDAUER, *M.* **17**, 464; WE., P., *M.* **18**, 347). Liefert mit 1 Tl. Äthyljodid und 0,3 Tln. KOH in siedendem Alkohol Phloroglucintriäthyläther (WI.). Die Natriumverbindung des Phloroglucindiäthyläthers reagiert mit Chlorfumarsäurediäthylester unter Bildung von [3.5-Diäthoxy-phenoxy]-fumarsäurediäthylester und mit Phenylpropiolsäureäthylester unter Bildung von β-[3.5-Diäthoxy-phenoxy]-zimtsäureäthylester $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1134). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (WI., A.).

1-Methoxy-3.5-diäthoxy-phloroglucin, Phloroglucin-methyläther-diäthyläther $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phloroglucin-diäthyläther-acetat und Diazomethan in Äther (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 268). — Flüssig. Kp_{13}: 147—148°.

1.3.5-Triäthoxy-benzol, Phloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. Phloroglucindiäthyläther mit 0,3 Tln. KOH, 1 Tl. Äthyljodid und Alkohol (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2107). — Krystalle. F: 43° (W., A.). Kp_{24}: 175° (HERZIG, ZEISEL, *M.* **9**, 218 Anm. 2). Mit Wasserdämpfen flüchtig (W., A.). Unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol und Äther (W., A.).

1.3.5-Triphenoxy-benzol, Phloroglucintriphenyläther $C_{24}H_{18}O_3 = C_6H_3(O \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Man löst (in einer Wasserstoffatmosphäre) 2,6 g Kalium in 9,5 g Phenol, fügt 6,3 g 1.3.5-Tribrombenzol und 0,1 g Kupferpulver hinzu und erhitzt eine Stunde im Wasserstoffstrom auf 200° (ULLMANN, SPONAGEL, *B.* **38**, 2212; *A.* **350**, 102). — Prismen (aus Äther). F: 112° (korr.). Kp_{20}: 290—293°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Ligroin, Eisessig.

1-Oxy-3.5-dibenzyloxy-benzol, Phloroglucindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phloroglucin, Benzylchlorid und KOH neben Phloroglucintribenzyläther, KAUFLER, *M.* **21**, 998). — Lichtgelbes Pulver. F: 62—64°. Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien.

1.3.5-Tribenzyloxy-benzol, Phloroglucintribenzyläther $C_{27}H_{24}O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Phloroglucin, Benzylchlorid und KOH, neben Phloroglucindibenzyläther (K., *M.* **21**, 998). — F: 39—41°. Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien.

Verbindung $(C_7H_6O_3)_x$ aus Phloroglucin und Formaldehyd s. S. 1100.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_8$ aus Phloroglucin und Glycerinaldehyd s. S. 1100.

„Arabinosephloroglucid" $C_{21}H_{12}O_6$ s. S. 1101.

„Glykosephloroglucid" $C_{12}H_{12}O_6$ s. S. 1101.

Phloroglucinglykosid $C_{12}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ s. bei Abbauprodukten des Apiins, Syst. No. 4776.

„Mannosephloroglucid" $C_{36}H_{38}O_{19}$ s. S. 1101.

„Galactosephloroglucid" $C_{36}H_{38}O_{19}$ s. S. 1101.

„Fructosephloroglucid" $C_{36}H_{34}O_{17}$ s. S. 1101.

Phloroglucin-diäthyläther-acetat $C_{12}H_{16}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von Phloroglucindiäthyläther (HERZIG, *M.* **19**, 378). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 54—55° (H.). Löslich in Äther (H., TICHATSCHEK, *B.* **39**, 268). — Gibt mit Diazomethan Phloroglucin-methyläther-diäthyläther (H., T.).

Phloroglucin-methyläther-diacetat $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

Phloroglucin-äthyläther-diacetat $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucinmonoäthyläther beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (POLLAK, *M.* **18**, 746). — Krystallblättchen (aus Ligroin). F: 40—42°; Kp_{30}: 194—196° (P.). — Einw. von heißer verd. Schwefelsäure: HERZIG, *M.* **19**, 379.

Phloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucin beim Erwärmen mit Acetylchlorid (HLASIWETZ, *A.* **119**, 201). — Prismen (aus Alkohol). F: 104° bis 106° (HERZIG, *M.* **6**, 888). — Gibt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 130° 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin (Syst. No. 848) (HELLER, LANGKOPF, *B.* **42**, 2738). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (mindestens 2 Vol. H_2SO_4 auf 1 Vol. H_2O; 1 Stde. auf 130—140°) entsteht ein gelbes Kondensationsprodukt, das sich aus 2 Mol.-Gew. Phloroglucin und 1 Mol.-Gew. Essigsäure, wahrscheinlich unter Anhydridbildung, bildet (HERZIG, *M.* **19**, 377).

Phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäure-triäthylester, Phloroglucin-trikohlensäure-triäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Phloroglucin und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kalilauge unter sehr guter Kühlung (KAUFLER, *M.* **21**, 994). — Flüssig. Kp_{19}: 245,5—247°.

3.5-Diäthoxy-phenoxyfumarsäure-diäthylester $C_{18}H_{24}O_7 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäurediäthylester und der Natriumverbindung des Phloroglucindiäthyläthers in Toluol (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1134). — Zähes gelbes Öl. Kp_{15}: 238—240°.

Substitutionsprodukte des Phloroglucins.

Trichlorphloroglucin $C_6H_3O_3Cl_3 = C_6Cl_3(OH)_3$. *B.* Aus Phloroglucin beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 132; ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1476). Neben Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) durch Chlorieren von wasserfreiem Phloroglucin in Eisessiglösung (Z., K., *B.* **22**, 1472, 1476; vgl. HAZURA, BENEDIKT, *M.* **6**, 706) oder in Chloroform (Z., K., *B.* **22**, 1470, 1476; vgl. WEBSTER, *Soc.* **47**, 423). Aus Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) durch $SnCl_2$ in Eisessig oder durch KI (Z., K., *B.* **22**, 1473, 1476). — *Darst.* Aus Phloroglucin beim Eintropfen von 3 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 in die absol.-äther. Lösung (PERATONER, FINOCCHIARO, *G.* **24** I, 243). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit 3 Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 134° (Z., K., *B.* **23**, 1732 Anm.), 136° (W.). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Benzol, löslich in Alkohol (W.). — Wird von verd. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (W.). Beim Eintragen der eisessigsauren Lösung von Trichlorphloroglucin in überschüssiges Bromwasser entsteht 1.3.5-Trichlor-1.1.3.5.5-pentabrom-pentandion-(2.4) (Bd. I, S. 786) (Z., K., *B.* **23**, 1720).

Dimethyläther $C_8H_7O_3Cl_3 = HO \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethyläther des 2.4.5.5-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-diol-(1.3)-ons-(6) durch Reduktion mit $SnCl_2$ (KASERER, *M.* **23**, 586). — Krystalle (aus heißem Benzol) von schwachem Phenolgeruch. F: 93—95°. Löslich in Alkalien. — Spaltet beim Erhitzen mit Alkalilauge kein Chlor ab.

Trimethyläther $C_9H_9O_3Cl_3 = C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine heiße Lösung von Phloroglucintrimethyläther in Eisessig (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 289) oder durch Chlorieren von Phloroglucintrimethyläther in Tetrachlorkohlenstoff (KASERER, *M.* **23**, 584). Aus 8 g Phenyl-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 802) bei gelindem Erwärmen mit 50 g PCl_5 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2980). Aus [3.4-Methylendioxy-phenyl]-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 2842) mit PCl_5 (C., S., *B.* **24**, 2988). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°; flüchtig mit Wasserdampf (C., S., *B.* **24**, 2981). — Wird von Alkohol und Natrium in Phloroglucintrimethyläther umgewandelt (C., S., *B.* **25**, 1120). Gegen Alkalien auch beim Kochen beständig (K.).

Dimethyläther-acetat $C_{10}H_9O_4Cl_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlorphloroglucindimethyläther bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KASERER, *M.* **23**, 587). — Schuppen. F: 58—59°. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

Triacetat $C_{12}H_9O_6Cl_3 = C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trichlorphloroglucin mit Acetylchlorid, zuletzt bei 100° (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1476). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 167—168°.

Bromphloroglucintrimethyläther $C_9H_{11}O_3Br = C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther mit 2 At.-Gew. Brom in Chloroform (HESSE, *A.* **276**, 329). Beim Destillieren von Phenyl-[3-brom-2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 802) mit festem Kali (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **22** II, 64). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99° (H.), 96—97° (C., S.).

Dibromphloroglucintrimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther durch Bromieren in Chloroform (HESSE, *A.* **276**, 330) oder in Eisessig (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 4912). — Blätter und Prismen (aus Alkohol). F: 132—133°

(v. K., L.), 133° (H.). Kaum löslich in kaltem Alkohol (H.). — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkali in Alkohol wird Phloroglucintrimethyläther zurückgebildet (v. K., L.).

Tribromphloroglucin $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$. *B.* Beim Zusatz von Brom zur Lösung von Phloroglucin in Wasser (HLASIWETZ, *J.* **1855**, 702) oder besser in Eisessig (HERZIG, *M.* **6**, 885). Aus 14 g Phloroglucin in Benzol mit 100 g PBr_5 bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **67**, 853). — *Darst.:* HERZIG, KASERER, *M.* **23**, 577. — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 152—153° (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 1732), 149—151° (HAZURA, BENEDIKT, *M.* **6**, 704), 149—150° (P., S.). — Zerfällt beim Lösen in kalter Salpetersäure (D: 1,4) unter Bildung von β.β.β-Tribrom-α.α-dinitro-propionsäure und CO_2 (BENEDIKT, *A.* **184**, 255). Wird von Zinn und Salzsäure (HA., B.) oder von Natriumamalgam (HE., KA.) zu Phloroglucin reduziert. Chlor, in die Chloroformlösung geleitet, erzeugt Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) (Z., KE., *B.* **23**, 1732). Bei Behandlung mit Chlor-hydrat in Eisessig erhält man 1.3.5-Trichlor-1.1.3.5.5-pentabrompentandion-(2.4) (Bd. I, S. 786) (Z., KE., *B.* **23**, 1722). Tribromphloroglucin gibt beim Kochen mit Wasser und 2—4 Mol.-Gew. KI Bromdijodphloroglucin, beim Kochen mit Wasser und 7 Mol.-Gew. KI Phloroglucin (B., SCHMIDT, *M.* **4**, 605). Spaltet beim Kochen mit KOH oder $Ba(OH)_2$ das gesamte Brom und 1 Mol.-Gew. CO_2 ab; beim Kochen mit Barytwasser entsteht anscheinend das Bariumsalz des Cyclopentandiol-(2.4)-dions-(1.3) (HE., KA.).

Monomethyläther $C_7H_5O_3Br_3 = (HO)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren des Phloroglucinmonomethyläthers in Eisessiglösung (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 437). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Spaltet mit Alkalien das Brom teilweise ab.

Trimethyläther $C_9H_9O_3Br_3 = C_6Br_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther und überschüssigem Brom (WILL, *B.* **21**, 603). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phloroglucindiäthyläther in Eisessig und 8 At.-Gew. Brom (HERZIG, POLLAK, *M.* **15**, 701). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 63—65°. — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge nicht verändert.

Triäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = C_6Br_3(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Phloroglucintriäthyläther mit Brom in Eisessig (HERZIG, POLLAK, *M.* **15**, 702). — Nadeln (aus Eisessig). F: 102—104°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140° entsteht Tribromphloroglucindiäthyläther.

Monoacetat $C_8H_5O_4Br_3 = (HO)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-ol-(1)-dions-(3.5) (Syst. No. 769) durch Reduktion in Eisessiglösung mit $SnBr_2$ (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 1728). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 169°.

Methyläther-diacetat $C_{11}H_9O_5Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Tribromphloroglucinmonomethyläther durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°.

Triacetat $C_{12}H_9O_6Br_3 = C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tribromphloroglucin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* **6**, 887). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—183°.

Bromdijodphloroglucin $C_6H_3O_3BrI_2 = C_6BrI_2(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Tribromphloroglucin mit 15 Tln. Wasser und 0,8—1 Tl. KI (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* **4**, 605). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2-Nitroso-phloroglucin-1-alkyläther $(HO)_2C_6H_2(NO)\cdot O\cdot Alk$ sind desmotrop mit den Monoalkyläthern des 2.6-Dioxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(1) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot Alk):CH}{C(OH)=\!=CH}>CO$ bezw. den 3-Alkyläthern des 3.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(2) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot Alk):CH}{CO=\!=\!=CH}>C\cdot OH$, Syst. No. 798.

2-Nitroso-phloroglucin-1.3-dialkyläther $HO\cdot C_6H_2(NO)(O\cdot Alk)_2$ sind desmotrop mit den Dialkyläthern des 2.6-Dioxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(1) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot Alk):CH}{C(O\cdot Alk):CH}>CO$, Syst. No. 798.

2-Nitroso-phloroglucin-1.5-dialkyläther $HO\cdot C_6H_2(NO)(O\cdot Alk)_2$ sind desmotrop mit den Dialkyläthern des 3.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(2) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot Alk):CH}{CO\text{———}CH}>C\cdot O\cdot$ Alk, Syst. No. 798.

2.4-Dinitroso-phloroglucin-1-methyläther $C_7H_6O_5N_2 = (HO)_2C_6H(NO)_2\cdot O\cdot CH_3$ ist desmotrop mit dem Methyläther des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-dion-(3.5)-dioxims-(4.6) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3):CH}{CO\cdot C(:N\cdot OH)}>CO$, Syst. No. 825.

Trinitrosophlorogluein $C_6H_3O_6N_3 = C_6(NO)_3(OH)_3$ ist desmotrop mit Cyclohexantrion-(2.4.6)-trioxim-(1.3.5) $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(:N\cdot OH)}{CO\cdot C(:N\cdot OH)}>CO$, Syst. No. 734.

Nitrophloroglucin $C_6H_5O_5N = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *B.* Beim Eintragen von Phloroglucin in mäßig verdünnte und erwärmte Salpetersäure (Hlasiwetz, *A.* **119**, 200). Aus 4,5 g Nitrophloroglucindicarbonsäurediäthylester, 9 ccm Wasser und 23 g KOH bei 130—135° (Leuchs, Geserick, *B.* **41**, 4182). — Rotgelbe Blättchen (aus heißem Wasser); ziegelrote Prismen (aus heißem Wasser). F: 186—187° (korr.) (L., G.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Eisessig, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Petroläther; löslich in Soda mit roter Farbe (L., G.).

2.4-Dinitro-phloroglucin-1.5-dimethyläther $C_8H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther durch Kochen mit wäßr. Sodalösung (Blanksma, *R.* **27**, 254). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. — Gibt bei Nitrierung Trinitrophloroglucindimethyläther.

Dinitrophloroglucintrimethyläther $C_9H_{10}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetranitro-anisol und methylalkoholischem Natriummethylat (Blanksma, *R.* **23**, 116). Aus 4.5.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther und methylalkoholischem Natriummethylat (B., *R.* **27**, 254). Aus 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol und methylalkoholischem Natriummethylat (Jackson, Warren, *Am.* **13**, 179; B., *R.* **23**, 116). — Hellgelbe, am Licht sich purpurbraun färbende Krystalle; F: 165° (B., *R.* **23**, 116). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin (J., W.).

2.4-Dinitro-phloroglucin-1.3- oder 1.5-diäthyläther $C_{10}H_{12}O_7N_2 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben dem Dinitrophloroglucintriäthyläther (s. u.) durch Versetzen der noch warmen Lösung von 10 g 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in 20 ccm Benzol mit alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 2,6 g Natrium in 45 ccm absol. Alkohol). Man mäßigt die Reaktion durch Abkühlen und kocht schließlich 10 Minuten auf dem Wasserbade. Man läßt die Lösung an der Luft verdunsten und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches den Triäthyläther ungelöst läßt und das Natriumsalz des Diäthyläthers löst; die wäßr. Lösung fällt man durch Salzsäure (Jackson, Lamar, *Am.* **18**, 670). Aus 5-Chlor-2.4- oder 4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther mit alkoh. Natriumäthylatlösung, neben Dinitrophloroglucintriäthyläther (J., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. — $NaC_{10}H_{11}O_7N_2$. Orangebraune Prismen (aus Wasser).

Dinitrophloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{16}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in Benzollösung mit alkoh. Natriumäthylatlösung (Jackson, Lamar, *Am.* **16**, 671). Auf analoge Weise aus 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol (J., Koch, *Am.* **21**, 522). Aus 2.3.5.6-Tetranitro-phenetol durch alkoh. Natriumäthylatlösung (Blanksma, *R.* **24**, 43). Aus dem 5-Chlor-2.4- oder 4.6-dinitro-resorcin-diäthyläther mit alkoh. Natriumäthylatlösung (J., L.). Aus 5-Brom-2.4-dinitro-resorcin-diäthyläther und Natriumäthylat (J., Koch, *Am.* **21**, 521). — Gelblichweiße Tafeln und Prismen (aus Benzol) (J., L.); farblose Krystalle (aus Alkohol) (B.). F: 104—105° (J., L.), 98° (B.). Reichlich löslich in heißem Alkohol, in Eisessig, Chloroform und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin (J., L.). Färbt sich am Licht braun (J., L.; B.).

Chlordinitrophloroglucindiäthyläther $C_{10}H_{11}O_7N_2Cl = HO\cdot C_6Cl(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitrobenzol in Benzollösung in der Kälte, neben Chlordinitrophloroglucintriäthyläther; man läßt die Lösungsmittel verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und fällt die wäßr. Lösung mit Salzsäure (Jackson, Carlton, *B.* **35**, 3856; *Am.* **31**, 376, 378). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Natronlauge mit orangeroter Farbe. — $Ba(C_{10}H_{10}O_7N_2Cl)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

Chlordinitrophloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{15}O_7N_2Cl = C_6Cl(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf eine Lösung von 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol in der Kälte (Jackson, Carlton, *B.* **35**, 3855; *Am.* **31**, 376). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Färbt sich am Licht allmählich dunkel.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3O_9N_3 = C_6(NO_2)_3(OH)_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Phloroglucintriacetat in 5—6 Tle. absolute Salpetersäure unter Kühlung (Nietzki, Moll, *B.* **26**, 2185). Man trägt in sehr kleinen Anteilen das Kaliumsalz des „Trinitrosophloroglucins" (Syst. No. 734) in ein Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,4) und konz. Schwefelsäure ein, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (Benedikt, *B.* 11, 1376). Bei 3-stdg. Kochen von Tetranitroresorcin mit Wasser (Blanksma, *R.* **27**, 35). Durch Erhitzen

von 3.5-Dinitro-phenol mit Salpetersäure (D: 1,45) (Bl., R. 21, 262). Beim Kochen von 3-Chlor-2.4.5.6-tetranitro-phenol mit wäßr. Sodalösung (Bl., R. 27, 36). Aus Pentanitrophenol durch Kochen mit Wasser (Bl., R. 21, 262). In geringer Menge bei Einw. alkoh. Natriumäthylatlösung auf 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitro-benzol, neben Trinitrophloroglucin-triäthyläther (Jackson, Smith, Am. 32, 173). Entsteht neben 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol bei längerem Kochen von 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit Sodalösung (Jackson, Warren, Am. 16, 29, 32). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Hexagonal (Ditscheiner, B. 11, 1377). Schmilzt wasserfrei bei 187° unter Zersetzung (Bl., R. 21, 262), bei 167° (J., W., Am. 15, 615). Sublimierbar; explodiert bei höherer Temperatur; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol. Äther (Be.). Färbt die tierische Faser stark gelb (Be.). — $KC_6H_2O_9N_3 + H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (Be.). — $K_2C_6HO_9N_3$. Tiefgelbe Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich (Be.). — $K_3C_6O_9N_3$. Orangerote Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (Be.). — $Ba_3(C_6O_9N_3)_2$ (J., W., Am. 16, 32). Mikroskopische gelbe Nadeln. In siedendem Wasser unlöslich (Be.).

Dimethyläther $C_8H_7O_9N_3 = HO \cdot C_6(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$. B. Aus 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, neben 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-dimethyläther (Jackson, Warren, Am. 15, 627). Aus Pentanitrophenol und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (Blanksma, R. 21, 263). Aus 2.4-Dinitro-phloroglucin-1.5-dimethyläther durch Nitrierung mit $HNO_3 + H_2SO_4$ (B., R. 27, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (J., W.), 77° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin (J., W.). — $NaC_8H_6O_9N_3$ (bei 100°) (J., W.).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_9N_3 = HO \cdot C_6(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Entsteht neben Trinitrophloroglucintriäthyläther und 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-diäthyläther beim Eintragen von alkoh. Natriumäthylat (aus 1,5 g Na) in eine Lösung von 10 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol in Benzol; man verdunstet die Flüssigkeit am nächsten Tage an der Luft und wäscht den Rückstand mit Wasser, wodurch das Natriumsalz des Trinitrophloroglucin-diäthyläthers in Lösung geht (Jackson, Warren, Am. 15, 611). Aus Pentanitrophenol und alkoh. Natriumäthylatlösung (Blanksma, R. 21, 263). — Gelbe Prismen oder flache Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89° (J., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Ligroin (J., W.). — $NaC_{10}H_{10}O_9N_3$ (bei 100°) (J., W.).

Triäthyläther $C_{12}H_{15}O_9N_3 = C_6(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit alkoh. Natriumäthylatlösung, neben Trinitrophloroglucindiäthyläther (s. o.), und 2.4.6-Tribrom-6-nitro-resorcin-diäthyläther; man krystallisiert den in Wasser unlöslichen Rückstand aus verd. Alkohol um, wobei zunächst 2.4.6-Tribrom-5-nitro-resorcin-diäthyläther auskrystallisiert, während Trinitrophloroglucintriäthyläther aus der Mutterlauge erhalten wird (Jackson, Warren, Am. 15, 611). Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat auf 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitro-benzol (J., Smith, Am. 32, 173). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). F: 119—120° (J., W.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig, löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin (J., W.).

Tripropyläther $C_{15}H_{21}O_9N_3 = C_6(NO_2)_3(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3$. B. Aus propylalkoh. Natriumpropylatlösung und 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol (Jackson, Warren, Am. 15, 628). — Gelbstichige Tafeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, CS_2, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

Triisopropyläther $C_{15}H_{21}O_9N_3 = C_6(NO_2)_3[O \cdot CH(CH_3)_2]_3$. B. Durch Einw. isopropylalkoholischer Natriumisopropylatlösung auf 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol (J., W., Am. 15, 630). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). F: 130°.

Triphenyläther $C_{24}H_{15}O_9N_3 = C_6(NO_2)_3(O \cdot C_6H_5)_3$. B. Bei 6 Minuten langem Erwärmen von 10 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol, gelöst in Benzol + Alkohol, mit Natriumphenolat (dargestellt aus 6,1 g Phenol und Natriumäthylat aus 1,3 g Natrium), suspendiert in Alkohol, auf dem Dampfbade (Jackson, Warren, Am. 13, 189). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 175°; sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin (J., W., Am. 13, 190). — Wird von Natriumäthylat in der Kälte zerlegt in Trinitrophloroglucintriäthyläther und Natriumphenolat (J., W., Am. 15, 639).

Tribenzyläther $C_{27}H_{21}O_9N_3 = C_6(NO_2)_3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. B. Durch Einw. von Natriumbenzylat auf 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol in Benzol (J., W., Am. 15, 631). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol.

Schwefelanalogon des Phloroglucins und seine Derivate.

1.3.5-Trisulfhydryl-benzol, Trithiophloroglucin $C_6H_6S_3 = C_6H_3(SH)_3$. B. Aus symm. Benzoltrisulfonsäuretrichlorid mit Zinn und Salzsäure (Pollak, Carniol, B. 42, 3252; vgl. P., Tucaković, M. 31, 705). — Weiße Nadeln. F: 67—69° (P., T.). Leicht löslich

in Äther und CS_2; löslich in Alkalien (P., C.). — Verwandelt sich in alkal. Lösung in polymere Sulfide (P., C.). Gibt mit *B*leiacetat einen orangefarbenen Niederschlag (P., C.).

Trimethyläther $C_9H_{12}S_3 = C_6H_3(S\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trithiophloroglucin in äther. Lösung mit Diazomethan oder in alkal. Lösung mit Methyljodid (POLLAK, CARNIOL, *B.* **42**, 3252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—68°.

Triacetat $C_{12}H_{12}O_3S_3 = C_6H_3(S\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Man kocht Trithiophloroglucin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, TUCAKOVIĆ, *M.* **31**, 705; vgl. P., CARNIOL, *B.* **42**, 3252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74°.

4. Derivate von ***Trioxy-Verbindungen*** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Oxy-dimethoxy-benzol (vielleicht Oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther) $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Apion (Syst. No. 2717) oder besser von Dibromapion in absol. Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2609). — F: 24°. Kp: 251—252°.

Trimethoxy-benzol (vielleicht Oxyhydrochinontrimethyläther) $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Oxy-dimethoxy-benzol (s. o.) durch Erwärmen mit Methyljodid, Methylalkohol und KOH (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2610). — F: 14°. Kp: 248°. — Wird in Eisessiglösung von Salpetersäure zu einer Verbindung $C_{12}H_8O_5$ oxydiert, die in braungelben Nadeln krystallisiert und bei 200° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt.

Dimethoxy-acetoxy-benzol (vielleicht Oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-acetat) $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxy-dimethoxy-benzol (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2610). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68°.

Phenyl-[2.3- oder 3.4-dioxy-phenyl]-sulfon, 2.3- oder 3.4-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (verschieden von der folgenden Verbindung). *B.* Bei allmählichem Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin und 2—3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure; man zersetzt die entstandene Chromverbindung durch Erwärmen mit verd. Essigsäure (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2025). — Krystalle mit H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 164°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färbt mit Eisen und mit Chrom gebeizte Stoffe an. Wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt; durch Soda geht die Farbe in Rot über.

Phenyl-[2.3- oder 3.4-dioxy-phenyl]-sulfon, 2.3- oder 3.4-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (verschieden von der vorhergehenden Verbindung). *B.* Man fügt tropfenweise eine Lösung von o-*B*enzochinon in Chloroform zu einer Lösung von Benzolsulfinsäure in Chloroform (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 31). Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin (HINSBERG, *B.* **36**, 112). — Weiße Prismen. F: 153° (J., K.), 152—153° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, löslich in heißem Wasser und Benzol (J., K.). — $PbC_{12}H_8O_4S$ (J., K.).

Bis-[dioxyphenyl]-selenoxyd, Selenyl-di-resorcin $C_{12}H_{10}O_5Se = OSe[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Aus Resorcin und $SeOCl_2$ in äther. Lösung (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2825). — Rotbraune spröde Masse (durch Eindunsten der alkoh. Lösung erhalten). F: 170—173°. Leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalien und Ammoniaklösung.

Bis-[dioxyphenyl]-telluroxydhydrat, Di-resorcyl-telluroxydhydrat $C_{12}H_{12}O_6Te = (HO)_2Te[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Durch Lösen von Bis-[dioxyphenyl]-tellurdichlorid (s. u.) in Alkalilauge und Fällen mit Essigsäure (RUST, *B.* **30**, 2832). — Weißer Niederschlag. — Dichlorid $C_{12}H_{10}O_4Cl_2Te = (HO)_2C_6H_3\cdot TeCl_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Resorcin und $TeCl_4$ in Äther (R.). — Gelbe Krystalle. F: 188—189°. Unlöslich in *B*enzol und Äther.

2. Trioxy-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. ***2.3.5-Trioxy-1-methyl-benzol, 2.3.5-Trioxy-toluol, 6-Methyl-oxyhydrochinon*** $C_7H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.5-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 6-Methoxy-toluchinons[1]) mit schwefliger Säure (HENRICH, NACHTIGALL,

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1.4}$.

B. **38**, 894). — Farblose Nadeln. F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Ligroin. Löslich in Alkalien mit rotbrauner, sich rasch vertiefender Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

2. Derivate des ***2.3.5- oder 2.3.6-Trioxy-1-methyl-benzols, 2.3.5- oder 2.3.6-Trioxy-toluols, 3 oder 6-Methyl-oxyhydrochinons*** $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.5-Dioxy-3-benzylthio- oder 3.6-Dioxy-2-benzylthio-1-methyl-benzol $C_{14}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3 oder 6-Benzylthio-toluchinon[1]) durch Reduktion mit Zinkstaub und wenig Eisessig in siedendem Alkohol (POSNER, LIPSKY, *A.* **336**, 163). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114,5°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 120—122°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (P., L., *A.* **336**, 164).

3. ***2.4.5-Trioxy-1-methyl-benzol, 2.4.5-Trioxy-toluol, 5-Methyl-oxyhydrochinon*** $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Das Triacetat entsteht aus Toluchinon durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure bei 50—60°; man verseift es durch Kochen in methylalkoholischer Lösung mit H_2SO_4 oder HCl (THIELE, WINTER, *A.* 311, 349; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). — Prismen (aus Benzol). F: 131—132° (bei 125° Bräunung). Leicht löslich in Wasser. — Oxydiert sich sehr leicht in wäßr. Lösung; auf Zusatz von Soda entstehen die Salze des 5-Oxy-toluchinons[1]).

2.5-Dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufkochen von 5-Äthoxy-toluchinon[1]) mit wäßr. schwefliger Säure (JACOBSON, *A.* **369**, 21). — Farblose Täfelchen (aus Benzol). F: 131°. Sublimierbar.

2.4.5-Triacetoxy-1-methyl-benzol $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* s. bei 2.4.5-Trioxy-1-methyl-benzol. — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 114—115° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 349), 112—114° (BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit einem Tropfen Wasser nicht rot (Unterschied vom Oxyhydrochinon und seinem Triacetat) (T., W.).

3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-1-methyl-benzol (?) $C_7H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot C_6Cl_2(OH)_3$. *B.* Aus 2.5.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) (?) (Syst. No. 695) in äther. Lösung durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 320). — Grauweiße, an der Luft sich rasch dunkel färbende Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 77—78°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Benzol, sehr wenig in Benzin. Alkali löst mit blauer, schließlich in Dunkelrot übergehender Färbung; Säuren fällen aus der Lösung einen gelben Körper. — Wird durch HNO_3 zu einem Oxytoluchinon oxydiert.

4. ***2.4.6-Trioxy-1-methyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-toluol, 2-Methyl-phloroglucin*** $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von salzsaurem 2.4.6-Triamino-toluol (Syst. No. 1800) mit Wasser (WEIDEL, *M.* **19**, 224; CASSELLA & Co., D. R. P. 103683; *C.* **1899** II, 504). Durch Spaltung von Methylendiphloroglucin $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$ (S. 1202) mit Zinkstaub und Natronlauge, neben Phloroglucin (BOEHM, *A.* **329**, 272). Entsteht neben anderen Stoffen bei der Spaltung der Flavaspidsäure (Syst. No. 887) mit Zink und Natronlauge (BOEHM, *A.* **318**, 286). Durch Spaltung der Filixsäure $C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865) mit Natronlauge und Zinkstaub, neben Phloroglucin und dessen anderen Homologen (B., *A.* **302**, 177). Durch 45 Minuten langes Erhitzen von 10 g Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$ (Syst. No. 4865) mit einer Lösung von 100 g KOH in 50 g Wasser auf 150—160° (HERRMANN, *Ar.* **245**, 578). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Rottlerin mit Natronlauge und Zinkstaub (TELLE, *Ar.* **244**, 448; HERR.) oder mit Barytwasser (TELLE). — Nadeln (aus Essigester durch Xylol), Tafeln (aus Wasser). Wird bei 170° bei 180° braungelb, schmilzt bei 214—216° (WEI.); F: 214° (B.), 208—209° (HERR.). Unzersetzt sublimierbar (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und heißem Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin (WEI.). — Alkal. Lösungen des 2-Methyl-phloroglucins färben sich an der Luft bald braun (WEI.). Die mit Ammoniak versetzte wäßr. Lösung reduziert Silbersalze schon in der Kälte (WEI.). Die Einw. von Chlor in CCl_4 bei Ausschluß von Wasser führt zu 1.3.3.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694), bei Gegenwart von Wasser außerdem zur Verbindung $C_5H_3O_2Cl_3$ (S. 1110) (SCHNEIDER, *M.* **20**, 402, 405, 413). Beim Schmelzen mit KOH bildet sich viel Essigsäure (WEI.). Die Einw. von konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluß führt zu Methylphloramin (Dioxy-amino-toluol, Syst. No. 1869) (FRIEDL, *M.* **21**, 487). Bei der Einw. von Hydroxylamin entstehen kleine dunkle Krystalle, die beim Erhitzen verpuffen (WEI.). Beim Leiten von HCl in die eisgekühlte methylalkoholische Lösung des

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1.4}$.

2-Methyl-phloroglucins entsteht 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (s. u.); beim Leiten von HCl in die siedende Lösung entsteht 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol (s. u.) (WEIDEL, *M.* **19**, 230, 232). 2-Methyl-phloroglucin liefert mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Hauptprodukt), 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) und Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (?) (REISCH, *M.* **20**, 495). Reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan und von höhermolekularen Produkten (BOEHM, *A.* **329**, 278). Reagiert mit HCN in Gegenwart von Äther und HCl unter Bildung des Aldimids des 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzaldehyds (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 876). Mit wäßr. Äthylaminlösung entsteht bei 130° das 2-Oxy-4.6-bis-äthylamino- oder 4-Oxy-2.6-bis-äthylamino-toluol (Syst. No. 1855); Diäthylamin dagegen erzeugt nur die additionelle Verbindung $C_7H_8O_3 + 2C_4H_{11}N$ (s. u.) (FRIEDL, *M.* **21**, 493, 495). Die Kondensation des 2-Methyl-phloroglucins mit Salicylaldehyd führt zu einem Oxymethyl-fluoron (s. nebenstehende Formeln) (Syst. No. 2514) (WEIDEL, WENZEL, *M.* **21**, 69). — Schmeckt süßlich mit stark bitterem Nachgeschmack (WEI.). Pharmakologische Wirkung: STRAUB, *A. Pth.* **46**, 20. — Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan rotviolett (WEI.). $FeCl_3$ erzeugt noch in großer Verdünnung eine blauviolette Färbung, die rasch in Braunviolett übergeht und schließlich verblaßt (WEI.). — Verbindung mit Diäthylamin $C_7H_8O_3 + 2C_4H_{11}N$. Zersetzliche Krystalle. Löslich in warmem Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester (FRIEDL).

Verbindung $C_5H_3O_2Cl_3$. *B.* Beim Chlorieren von wasserhaltigem 2-Methyl-phloroglucin in CCl_4 (SCHNEIDER, *M.* **20**, 413). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 216°.

2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HERZIG, EISENSTEIN, *M.* **23**, 563. — *B.* Wurde aus folgenden Stoffen bei der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub bei 100° erhalten: 2.4.2'.4'-Tetraoxy-6.6'-dimethoxy-diphenylmethan $CH_2[C_6H_2(OH)_2(O\cdot CH_3)]_2$ (S. 1202) (BOEHM, *A.* **329**, 275), Aspidinol $(CH_3)^1C_6H(OH)_2^{2.4}(O\cdot CH_3)^6(CO\cdot C_3H_7)^3$ (Syst. No. 798) (BOEHM, *A.* **318**, 246), Aspidin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 886) (B., *A.* **302**, 187; **329**, 336), Methylendiaspidinol $CH_2[C_6(CH_3)^3(OH)_2^{2.6}(O\cdot CH_3)^4(CO\cdot C_3H_7)^5]_2$ (Syst. No. 886) (B., *A.* **329**, 287), Methylendicotoin $CH_2[C_6H(OH)_2^{2.4}(O\cdot CH_3)^6(CO\cdot C_6H_5)^3]_2$ (Syst. No. 888) (B., *A.* **329**, 277). Entsteht ferner aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1137) beim Kochen mit sehr verd. Alkohol (HERZIG, WENZEL, *M.* **23**, 112). Bei der Spaltung des α-Kosins (Syst. No. 4865) mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit konz. Schwefelsäure (LOBECK, *Ar.* **239**, 678). — Rechtwinklige Tafeln oder Prismen aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, das im Exsiccator entweicht; schmilzt bei 91° (wasserhaltig), 117—119° (wasserfrei) (B., *A.* **302**, 187), 89—90° (wasserhaltig), 117—118° (wasserfrei) (H., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Benzol, sehr leicht in Äther und Alkohol (B., *A.* **302**, 188). — Chlorkalk erzeugt intensiv kirschrote Färbung, die rasch in Gelb übergeht (B., *A.* **302**, 189).

2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KONYA, *M.* **21**, 424; HERZIG, EISENSTEIN, *M.* **23**, 563. — *B.* Durch Leiten von HCl in die durch Eiswasser gekühlte methylalkoholische Lösung des 2-Methyl-phloroglucins (WEIDEL, *M.* **19**, 230). — Nadeln (aus Xylol). F: 124° (unkorr.). Kp_{20}: 195—198°; leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in siedendem Wasser und Ligroin (W.). — Liefert bei Behandlung mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid den Methyläther des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) und vielleicht auch den Methyläther des 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (Syst. No. 769) (REISCH, *M.* **20**, 500). Die alkoh. Lösung gibt, mit Essigsäure und KNO_2 unter Kühlung versetzt, 3-Oxy-5-methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-monoxim-(4) (Ko.). — Die wäßr. Lösung gibt weder Eisenchlorid- noch Fichtenspanreaktion (W.).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. POLLAK, SOLOMONICA, *M.* **22**, 1002. — *B.* Durch Leiten von HCl in die siedende methylalkoholische Lösung von 2-Methyl-phloroglucin oder von 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (s. o.) (WEIDEL, *M.* **19**, 232). — Nadeln (aus Xylol + Ligroin). F: 60—61°; Kp_{20}: 178—180°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (WEI.). — Wird von alkoh. Alkali nicht verseift (HERZIG, THEUER, *M.* **21**, 854). Gibt mit Methyljodid und Natriummethylat 2.4.6-Trimethoxy-1-methyl-benzol (S. 1111) (H., T.). Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-2-oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol (H., T.).

2.4.6-Trimethoxy-1-methyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Methylierung des 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzols mit Methyljodid und Natriummethylat (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 855). — Krystalle. F: 10—13°. Kp_{18}: 140—142°.

2.6-Dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 2-Methyl-phloroglucin in 6—10 Tln. Alkohol und leitet unter Eiskühlung HCl ein (HERZIG, EISENSTEIN, *M.* 23, 565). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 136—137°. Kp_{13}: 195—200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4-Dimethoxy-6-äthoxy-1-methyl-benzol $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung des 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzols (S. 1110) mit Äthyljodid und alkoh. Kali (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 855). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol). F: 38°. Kp_{16}: 149—151°.

4-Äthoxy-2.6-diacetoxy-1-methyl-benzol $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, EISENSTEIN, *M.* 23, 566). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 91°.

2.4.6-Triacetoxy-1-methyl-benzol $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen des 2-Methyl-phloroglucins mit der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid (WEIDEL, *M.* 19, 227). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in siedendem Wasser.

2-Methyl-phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäure-triäthylester, 2-Methyl-phloroglucin-trikohlensäure-triäthylester $C_{16}H_{20}O_9 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2-Methyl-phloroglucin in wäßr.-alkal. Lösung (W., *M.* 19, 229). — Dickes Öl. Kp_{17}: 245—248°.

3.5-Dichlor-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot C_6Cl_2(OH)_3$. *B.* Man läßt 1.3.3.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694) mit Essigsäure und $SnCl_2$ 4 Stdn. stehen (SCHNEIDER, *M.* 20, 407). — Nadeln (aus Essigester) mit $3H_2O$ vom Schmelzp. 112—113°. Wird bei 50° wasserfrei und schmilzt dann bei 133—134°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol, Alkohol.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_6Cl_2 = CH_3 \cdot C_6Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCH., *M.* 20, 409). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 166°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol.

3-Brom-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(OH)_3$. *B.* Man kocht 5-Brom-2.4.6-trioxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1137) mit Wasser (SCHREIER, WENZEL, *M.* 25, 316). — Durchsichtige Nadeln mit $4H_2O$ (aus Wasser), F: 129—130°, die beim Trocknen im Vakuum und beim Liegen an der Luft wasserfrei werden. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, heißem Wasser, schwer in Ligroin.

3.5-Dibrom-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol $C_7H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2-Methyl-phloroglucin in Wasser oder Eisessig tropfenweise mit 2 Mol.-Gew. Brom (BOEHM, *A.* 302, 178; HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* 21, 500). Aus 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure in Methylalkohol und Brom in Chloroform, neben 5-Brom-2.4.6-trioxy-3-methyl-benzoesäure (SCHREIER, WENZEL, *M.* 25, 314). — Wasserfreie Nadeln (aus Benzol) (H., P., R.). Dünne Prismen mit $3H_2O$ aus verd. Alkohol (1 : 5) (B.), die bei 110—112° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen (H., P., R.). Schmilzt wasserfrei bei 132—134° (H., P., R.; SCH., W.), 137° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und siedendem Wasser (B.). — Wird von essigsaurer Zinnchlorürlösung nicht verändert; verd. Alkalien spalten Brom ab (H., P., R.).

3.5-Dibrom-2.6-dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1,5 g 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol und 4 g Brom in Eisessig (HERZIG, EISENSTEIN, *M.* 23, 568). — Krystallnadeln (aus Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3.5-Dibrom-2-oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol (S. 1110) und Brom in Eisessig (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 857). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—74°. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge.

3.5-Dibrom-2.6-dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol und 2 Tln. Brom in Eisessig (HERZIG, EISENSTEIN, *M.* 23, 568). — Krystalle (aus Petroläther). F: 115°.

3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-6-äthoxy-1-methyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6 g des bei der Äthylierung des 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzols durch Alkohol und HCl entstehenden 2-Oxy-4-methoxy-6-äthoxy-1-methyl-

benzol und 14 g Brom in Eisessig (H., El., *M.* **23**, 570). — Farblose Nadeln (aus Eisessig durch Wasser). F: 84—86°.

3.5-Dibrom-2-oxy-6-methoxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem bei der Methylierung des 2.6-Dioxy-4-äthoxy-1-methyl-benzols durch Methylalkohol und HCl entstehenden 2-Oxy-6-methoxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (H., El., *M.* **23**, 569). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72—74°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3.5-Dibrom-2-methoxy-4-äthoxy-6-acetoxy-1-methyl-benzol $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 3.5-Dibrom-2-oxy-6-methoxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol (H., El., *M.* **23**, 569). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (VON LANG, *Z. Kr.* **40**, 631). F: 77—78° (H., El.).

3.5-Dibrom-4-methoxy-2-äthoxy-6-acetoxy-1-methyl-benzol $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-6-äthoxy-1-methyl-benzol (H., El., *M.* **23**, 571). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (VON LANG, *Z. Kr.* **40**, 631; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 373). F: 99—101° (H., El.).

3.5-Dibrom-2.4.6-triacetoxy-1-methyl-benzol $C_{13}H_{12}O_6Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (H., POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 501). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°.

3-Nitroso-2.6-dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H(NO)(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Oxy-5-methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Syst. No. 798.

5. ***3.4.5-Trioxy-1-methyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-toluol, 5-Methyl-pyrogallol*** $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Verseifung des 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzols (s. u.) mit konz. Salzsäure bei 150—160° (HOFMANN, *B.* **12**, 1376) oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,93) bei 127° (ROSAUER, *M.* **19**, 565). — Nadeln (aus Benzol oder durch Sublimation). F: 119° (R.), 129° (H.). — Einw. von schmelzendem Ätzkali führt zu Gallussäure (R.). Gibt mit $FeSO_4$ dieselbe bläuliche Reaktion wie Pyrogallol (H.).

3-Oxy-4.5-dimethoxy-1-methyl-benzol, Iridol $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Iridinsäure $(CH_3 \cdot O)_2^{4.5}C_6H_2(OH)^3(CH_2 \cdot CO_2H)^1$ (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2018). — Krystalle. F: 57°. Kp: 239°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *Darst.* Man behandelt den in Alkalien löslichen, bei 255—270° siedenden Anteil des Buchenholzkreosotes mit Benzoylchlorid und trennt die erhaltenen Benzoylverbindungen des Pyrogalloldimethyläthers, des Propylpyrogallol- und des Methylpyrogalloldimethyläthers durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol; das Benzoylderivat wird durch Alkalien verseift (HOFMANN, *B.* **12**, 1373). Isolierung aus einem käuflichen „Pyrogalloldimethyläther" in Form des 5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther-O^2-carbonsäure-äthylesters (s. u.): ROSAUER, *M.* **19**, 558. — Krystalle (aus Alkohol). F: 29—30° (R.), 36° (H.). Kp_{12}: 145—146° (R.); Kp: 265° (H.). Leicht löslich in Wasser und Äther (R.). — Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,93) auf 127° (R.) oder mit konz. Salzsäure auf 150—160° (H.) führt zu 5-Methyl-pyrogallol. $FeCl_3$ erzeugt in der wäßr. Lösung eine blauviolette Färbung (R.).

3.4.5-Trimethoxy-1-methyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Iridols in Methylalkohol durch Methyljodid (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2019). — Öl. Kp: 236—237°. — $KMnO_4$ oxydiert zu Trimethyläthergallussäure.

3.4.5-Triacetoxy-1-methyl-benzol $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim 3—4-stdg. Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit 5-Methyl-pyrogallol (ROSAUER, *M.* **19**, 570). — Tafeln. Monoklin prismatisch (VON LANG, *Z. Kr.* **40**, 627; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 374). F: 99° (R.).

5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther-O^2-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzols in Benzol und Chlorameisensäureäthylester unter Eiskühlung (vgl. ROSAUER, *M.* **19**, 558). — Prismen. F: 111—113°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwierig in Ligroin, leicht in Äther, Benzol und siedendem Alkohol. Mit Wasserdampf flüchtig.

2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol $C_9H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzols in CS_2 mit Brom (HOFMANN, *B.* **12**, 1375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6. ***2.5.1¹-Trioxy-1-methyl-benzol, 2.5-Dioxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1[1]-Oxy-2.5-dimethoxy-1-methyl-benzol, 2.5-Dimethoxy-benzylalkohol $C_9H_{12}O_3$ $= HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Natriumamalgam und Weingeist (BAUMANN, FRÄNKEL, *H.* **20**, 220). — Geruchloses Öl. Bleibt bei − 25° flüssig. Kp: 278—279°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

2.1[1]-Dioxy-5-äthoxy-1-methyl-benzol, 2-Oxy-5-äthoxy-benzylalkohol $C_9H_{12}O_3 =$ $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-5-äthoxy-benzaldehyd in Wasser mit Natriumamalgam in der Kälte (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **22**, 473). — Tafeln. F: 83,5°. Nicht mit Wasserdämpfen und auch nicht für sich flüchtig. Leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und Äther. — Geht bei längerem Erwärmen für sich sowie beim Behandeln mit verd. Säuren in der Kälte in einen braunen amorphen Körper über. Schmeckt intensiv bitter.

7. ***3.4.1[1]-Trioxy-1-methyl-benzol, 3.4-Dioxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.1[1]-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-benzol, 4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol, Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacol und Formaldehyd in verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2411; BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96). Entsteht, neben Hydrovanilloin $[(CH_3\cdot O)^3(HO)^4C_6H_3\cdot CH(OH)-]_2$, bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)^4(O\cdot CH_3)^3(CHO)^1$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von wäßr. Alkohol; man neutralisiert das Reaktionsprodukt mit H_2SO_4, filtriert das gefällte Hydrovanilloin ab und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (TIEMANN, *B.* **8**, 1125; **9**, 415). Glykovanillylalkohol $C_{14}H_{20}O_8$ (Syst. No. 4776) zerfällt beim Behandeln mit Emulsin in Glykose und Vanillylalkohol (T., *B.* **18**, 1599). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 115° (T., *B.* **18**, 1599). Bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther, warmem Wasser (T., *B.* **8**, 1126). — Geht bei der Oxydation in Vanillin über (T., *B.* **9**, 416). Wird durch verd. Mineralsäuren verharzt; löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (T., *B.* **8**, 1126). — Verbindung mit Formaldehyd $C_8H_{10}O_3+CH_2O$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Formaldehyd in 1 Mol.-Gew. Guajacol, gelöst in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2411). F: 110—111°. Zerfällt beim Erhitzen in Vanillylalkohol und Formaldehyd.

1[1]-Oxy-3.4-dimethoxy-1-methyl-benzol, 3.4-Dimethoxy-benzylalkohol, Veratrylalkohol $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von Veratrumaldehyd mit sehr konz. alkoh. Natronlauge, neben Veratrumsäure (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3403). — Dickflüssiges Öl. Kp_{14}: 172—173°; Kp_{732}: 296—297°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Konz. Schwefelsäure färbt himbeerrot.

Glykovanillylalkohol $C_{14}H_{20}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. bei Coniferin, Syst. No. 4776.

Bis-[4-oxy-3-methoxy-benzyl]-disulfid, Divanillyldisulfid $C_{16}H_{18}O_4S_2 = [-S\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)]_2$. *B.* Aus Vanillin durch alkoh. Schwefelammonium (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 320). — Blättchen (aus 1 Tl. Wasser + 1 Tl. Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, CS_2. — Konz. Schwefelsäure macht Schwefel frei. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht unter Schwefelabspaltung 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethoxy-dibenzyl. Auch beim Erwärmen mit Natronlauge wird Schwefel abgegeben.

Bis-[5-brom-4-oxy-3-methoxy-benzyl]-disulfid, Dibromdivanillyldisulfid $C_{16}H_{16}O_4Br_2S_2 = [-S\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(OH)(O\cdot CH_3)]_2$. *B.* Aus Bromvanillin $(CH_3\cdot O)^3\cdot C_6H_2(Br)^5(OH)^4(CHO)^1$ und alkoh. Schwefelammonium (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 321). — Krystalle (aus Toluol). F: 159°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien.

3. Trioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***2.3.5- oder 2.3.6- oder 2.4.5-Trioxy-1-äthyl-benzol, Äthyl-oxyhydrochinon*** $C_8H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_2(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* In den Fraktionen vom Kp_{18}: 155—165° des bei der Einw. von C_2H_5I und Kali auf Oxyhydrochinontriacetat erhaltenen, in Kali unlöslichen Öles (BREZINA, *M.* **22**, 599; vgl. HERZIG, ZEISEL, *M.* **10**, 149). — Krystalle. F: 31—32°; Kp_{18}: 157—160° (B.).

2. ***2.4.6-Trioxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-phloroglucin*** $C_8H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus dem durch Reduktion des 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzols durch Zinn und Salzsäure erhaltenen salzsauren Diaminoäthylphenol (Syst. No. 1855) durch 15-stdg. Sieden mit Wasser (WEISWEILLER, *M.* **21**, 48). — Krystalle. F: 119—120°. Kp_{12}: 209—210°. Leicht löslich in Wasser und Äther, schwer in Benzol und Xylol. — Gibt die Fichtenspanreaktion.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2-Äthyl-phloroglucin durch Essigsäureanhydrid (WEISWEILLER, *M.* **21**, 49). — $Kp_{15,8}$: 208—209°.

3. ***2.3.4- oder 3.4.5-Trioxy-1-äthyl-benzol, 4 oder 5-Äthyl-pyrogallol*** $C_8H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit C_2H_5Br und Kali, neben anderen Produkten (HIRSCHEL, *M.* **23**, 192). — Kp_{15}: 143°.

5.6-Dinitro-2.3.4-triäthoxy- oder 2.6-Dinitro-3.4.5-triäthoxy-1-äthyl-benzol $C_{14}H_{20}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot C_6(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Äthylpyrogalloltriäthyläther (s. o.) und rauchender Salpetersäure unter Kühlung (HIRSCHEL, *M.* **23**, 192). — Farblose lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol). F: 51°.

4. ***3.4.1¹-Trioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.1¹-Dioxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylalkohol, Apocynol $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 8,3 g Benzoylapocynol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit 3 g KOH in 120 ccm Wasser 30 Minuten lang (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1522). Entsteht in geringer Menge bei der Reduktion von 4-Oxy-3-methoxy-acetophenon mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (F.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101° (korr.). Ziemlich löslich in Wasser. Löslich in Alkali. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung blau.

1²-Chlor-3.4.1¹-trioxy-1-äthyl-benzol, Chlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Chlor-α-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_9O_3Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch sukzessive Einw. von PCl_5 und von Wasser auf die Verbindung $\left[H_2C{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3(CHCl \cdot CH_2Cl)^1$ (Syst. No. 2672) (BÖTTCHER, *B.* **42**, 258; Höchster Farbw., D. R. P. 209610; *C.* **1909** I, 1682). Durch sukzessive Behandlung der Verbindung $\left[H_2C{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3[CH(OH) \cdot CH_2Cl]^1$ (Syst. No. 2695) mit PCl_5 und mit Wasser (Bö., *B.* **42**, 257; Höchster Farbw., D. R. P. 209609; *C.* **1909** I, 1682). Aus der Verbindung $\left[OC{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3[CH(OH) \cdot CH_2Cl]^1$ (Syst. No. 2805) in Aceton durch Wasser bei 70—75° in Gegenwart von Magnesit (PAULY, NEUKAM, *B.* **41**, 4158). — Blättchen oder Nadeln (aus warmem, nicht siedendem, Benzol). Schmilzt bei 100° (Bö.), 102° (P., N.) unter Übergang in einen grauvioletten Beizenfarbstoff; derselbe bildet sich auch beim Kochen der Benzollösung, sogar schon durch langsames Verdunsten derselben an der Luft (P., N.; Bö.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Wasser, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (Bö.). — Die Lösung in Alkalien färbt sich rasch braun (Bö.). Einw. von Methylamin: Bö., *B.* **42**, 259; PAULY, *B.* **42**, 484; BARGER, *Soc.* **95**, 552). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung (Bö.).

1²-Brom-3.4.1¹-trioxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_9O_3Br = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $\left[H_2C{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3(CHBr \cdot CH_2Br)^1$ (Syst. No. 2672) mit $2^1/_2$—3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf etwa 105° und Zersetzung des Chlorierungsprodukts mit wäßr. Aceton (BÖTTCHER, *B.* **42**, 259; Höchster Farbw., D. R. P. 212206; *C.* **1909** II, 486). Vorteilhafter behandelt man die Verbindung $\left[H_2C{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3[CH(OH) \cdot CH_2Br]^1$ (Syst. No. 2695) mit PCl_5 und trägt das Reaktionsprodukt in wäßr. Äther ein (Bö., *B.* **42**, 258). — Nadeln (aus warmem Benzol + Essigester oder aus Äther-Ligroin durch Benzol-Ligroin). F: 92—93° (Zers.); sehr leicht zersetzlich (Bö.). — Einw. von Methylamin: Bö., *B.* **42**, 259; PAULY, *B.* **42**, 484; BARGER, *Soc.* **95**, 552. Verhält sich gegen $FeCl_3$ und Alkalien wie die entsprechende Chlorverbindung (Bö.).

1²-Brom-1¹-oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrom-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan mit wäßr. Aceton (BARGER, JOWETT, *Soc.* **87**, 973). — Krystalle (aus CS_2). F: 68°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2, unlöslich in Wasser und Petroläther.

6(?).1²-Dibrom-3.4.1¹-trioxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[6(?)-brom-3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[6(?)-brom-3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_8O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Aceton und Wasser auf die Verbindung $\left[OC{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_2Br(CHCl \cdot CH_2Br)^1$ (Syst. No. 2742) oder durch Behandeln der Verbin-

dung $\left[H_2C{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_2Br[CH(OH)\cdot CH_2Br]^1$ (Syst. No. 2695) mit PCl_5 und Zersetzen des Chlorierungsprodukts mit wäßr. Aceton (BÖTTCHER, *B.* **42**, 265, 266). — Nadeln (aus Benzol). F: 121—123° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, leicht in Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

5. ***3.4.1²-Trioxy-1-äthyl-benzol, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4.ω-Triacetoxy-acetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4652). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 85°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat oder beim Erhitzen für sich auf 130° Acetaldehyd und [3.4-Diacetoxy-phenyl]-acetaldehyd.

6. ***4.1¹.2¹-Trioxy-1.2-dimethyl-benzol*** $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot OH)_2$.

3.5.6-Tribrom-4.1¹.2¹-trioxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_7O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch langes Kochen des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-dioxy-1.2-dimethyl-benzols mit wäßr. Aceton (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3020; vgl. A., *B.* **32**, 2997). — Gelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 185°. — Wird beim Kochen mit Alkoholen ätherifiziert, durch HBr in Eisessig in 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol übergeführt.

2¹-Methyläther $C_9H_9O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen seines Diacetats, das aus 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol und (wasserfreiem) Methylalkohol bei 140—150° entsteht (A., BROICHER, *B.* **32**, 3479). — Nadeln (aus Toluol und Benzol). F: 176—178°.

1¹.2¹-Dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 16-stdg. Kochen des 3.5.6-Tribrom-4.1¹.2¹-trioxy-1.2-dimethyl-benzols mit Methylalkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3021). — Krystallinisches Pulver. F: 157°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

1¹.2¹-Diäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-äthoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Alkohol auf 125° bis 135° (A., v. E., *B.* **32**, 3022). Durch 6—7-stdg. Erhitzen des 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit absol. Alkohol auf 130—140° (A., v. E.). — Prismen und Würfel (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich.

1¹-Methyläther-4.2¹-diacetat $C_{13}H_{13}O_5Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-methoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich.

1¹-Äthyläther-4.2¹-diacetat $C_{14}H_{15}O_5Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog wie die vorige Verbindung (A., v. E., *B.* **32**, 3019). — Blättchen (aus Ligroin). F: 105—107°.

Triacetat $C_{14}H_{13}O_6Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzols mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung (A., v. E., *B.* **32**, 3025). Durch Erwärmen von 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol mit Silberacetat in Eisessig (A., v. E.). Durch 1—2-stdg. Kochen des 3.5.6-Tribrom-4.1¹.2¹-trioxy-1.2-dimethyl-benzols mit Essigsäureanhydrid (A., v. E.). — Nädelchen (aus Methylalkohol oder Ligroin). F: 133—134°. Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

7. ***2.4.5-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-oxyhydrochinon*** $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in mit Wasser übergossenes 3-Oxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 775) in der Wärme (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* **180**, 37). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Das Hydrat schmilzt bei 88—90°, die wasserfreie Verbindung bei 121—122°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem. — Geht durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid sehr leicht in 3-Oxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4) über. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub m-Xylol. Geht beim Verdunsten seiner wäßr. Lösung größtenteils in ein dunkles Chinhydron über. Die wäßr. Lösung färbt die Haut bald stark rotbraun. Gibt mit Bleiacetat einen voluminösen flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in verd. Essigsäure löst.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol und Acetylchlorid (F., S., *A.* **180**, 41). — Prismen (aus Alkohol). F: 99°. Unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, schwer in kaltem Alkohol.

8. ***2.4.6-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phloroglucin*** $C_8H_{10}O_3$ $= (CH_3)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Durch 18—24-stdg. Kochen von salzsaurem 2.4.6-Triamino-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1800) mit Wasser unter Einleiten von CO_2 (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 237; CASSELLA & Co., D. R. P. 103683; *C.* **1899 II**, **504**). In sehr kleiner Menge bei der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge auf das aus Phloroglucin und Formaldehyd entstehende ungereinigte Kondensationsprodukt (BOEHM, *A.* **329**, 273). Entsteht neben 2-Methylphloroglucin aus Methylen-bis-methylphloroglucin $CH_2[C_6H(CH_3)^3(OH)_3^{2.4.6}]_2$ mit Zinkstaub und Natronlauge (B., *A.* **329**, 279). Neben anderen Stoffen bei der Spaltung der Flavaspidsäure (Syst. No. 887) mit Zink und Natronlauge (B., *A.* **316**, 282, 286). Bei der Spaltung der Filixsäure $C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865) mit Natronlauge und Zinkstaub, neben Phloroglucin und dessen anderen Homologen (B., *A.* **302**, 181; **316**, 257). Durch Einw. von verd. Natronlauge in der Hitze bei Gegenwart von Zinkstaub auf Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$ (Syst. No. 4865), neben anderen Produkten (TELLE, *Ar.* **244**, 449; HERRMANN, *Ar.* **245**, 579). — Nadeln (aus Xylol), Prismen (aus Chloroform oder Benzol). Krystallisiert aus Äther oder Eisessig mit Krystall-Äther oder -Essigsäure; läßt man die Eisessiglösung über Kalk verdunsten, so erhält man essigsäurefreie, monoklin-prismatische (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 632; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 669) Krystalle (WEI., WEN.). Krystallisiert aus Wasser monoklin (v. L.) mit 3 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht (WEI., WEN.). F: 161° (HERRM.), 162° (B., *A.* **329**, 273), 163° (WEI., WEN.). Löslich in kaltem Wasser, Essigester, Alkohol, Eisessig, leicht löslich in Äther, schwer in siedendem Benzol und siedendem Chloroform (WEI., WEN.; B., *A.* **302**, 180). Verbraucht bei der Titration mit Phenolphthalein 1 Mol. NaOH (WEI., WEN.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung (WEI., WEN.). Die Einw. von trocknem Chlor auf 2.4-Dimethyl-phloroglucin in CCl_4 führt zu 1.3.5.5-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (SCHNEIDER, *M.* **20**, 403). 2.4-Dimethyl-phloroglucin liefert beim Schmelzen mit KOH unter Entwicklung von Wasserstoff viel Essigsäure (WEI., WEN.). Beim Leiten von HCl in die methylalkoh. Lösung entsteht nur 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (WEI., WEN.). Bei der Esterifizierung mit absol. Alkohol und HCl bilden sich nebeneinander ein Monoäthyläther (s. u.) und ein Diäthyläther (S. 1117) (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 868). Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit je 6 Mol.-Gew. Natriummethylat und Methyljodid entsteht neben 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (REISCH, *M.* **20**, 493). 2.4-Dimethyl-phloroglucin reagiert mit HCN in Äther bei Gegenwart von HCl unter Bildung des Aldimids des 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyds (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 878). Die Kondensation mit Salicylaldehyd führt zum Oxy-dimethyl-fluoron der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2514) (WEI., WEN., *M.* **21**, 65). In entsprechender Reaktion entsteht mit 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd ein Trioxy-tetramethyl-fluoron (Syst. No. 2556) (WENZEL, SCHREIER, *M.* **25**, 666). — Pharmakologische Wirkung: STRAUB, *A. Pth.* **48**, 20. — 2.4-Dimethyl-phloroglucin-Lösung färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan je nach der Konzentration schwach rosenrot bis dunkelblauviolett (WEI., WEN.). Die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Violettfärbung verblaßt bald und geht schließlich in Kirschrot über, wobei sich Ferrosalz bildet (WEI., WEN.).

OH
CH · CH_3
O · O
CH_3

4.6-Dioxy-2-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung von 4.6.4′.6′-Tetraoxy-2.2′-dimethoxy-3.3′-dimethyl-diphenylmethan $CH_2[C_6H(CH_3)(OH)_2(O \cdot CH_3)]_2$ (S. 1203) oder von Methylen-diaspidinol $CH_2[C_6(CH_3)^3(OH)_2^{2.6}(O \cdot CH_3)^4(CO \cdot C_3H_7)^5]_2$ (Syst. No. 886) mit Zinkstaub und Natronlauge (BOEHM, *A.* **329**, 284, 287). Beim Kochen von 2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (F: 156—157°) (Syst. No. 1137) mit Wasser oder aus ihrem Ester durch überschüssiges alkoh. Kali (HERZIG, WENZEL, *M.* **23**, 104). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 147—148° (H., W.), 148—150° (B.).

2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: BOSSE, *M.* **21**, 1021. — *B.* Durch Leiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des 2.4-Dimethyl-phloroglucins (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 244). — Blättchen (aus Benzol). F: 100—101°; Kp_{27}: 188°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Wasser (WEI., WEN.). — Liefert in Methylalkohol mit je 6 Mol.-Gew. Natriummethylat und Methyljodid den Methyläther des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) und vielleicht auch den Methyläther des 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexan-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (REISCH, *M.* **20**, 497).

2.4.6-Trimethoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Destillation der 2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure im Vakuum bei 190—200° (HERZIG, WENZEL, EISENSTEIN, *M.* **24**, 108). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 61°.

2.4-Dioxy-6-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-4.6-diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol bei energischer Behandlung des 2.4-Dimethyl-phloroglucins in absol. Alkohol mit HCl (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 869). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 134°. Kp_{30}: 230°; Kp_{18}: 193°; Kp_{13}: 185°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

2-Oxy-4.6-diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Äther). F: 100°; flüchtig mit Wasserdampf (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 869). — Kann in alkal. Lösung weiter alkyliert werden.

2.4.6-Triäthoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Man kocht 2-Oxy-4.6-diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol mit Äthyljodid und alkoh. Kali (HE., HA., *M.* **21**, 871). — Krystalle (aus Äther). F: 59°.

2-Oxy-4.6-dibenzyloxy- oder 4-Oxy-2.6-dibenzyloxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phloroglucin, Benzylchlorid und alkoh. Kali, neben 2.4.6-Tribenzyloxy-1.3-dimethyl-benzol (KAUFLER, *M.* **21**, 999). — F: 60°.

2.4.6-Tribenzyloxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{29}H_{28}O_3 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Ölig (K., *M.* **21**, 999).

2.4.6-Triacetoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2.4-Dimethyl-phloroglucin mit der 10—15-fachen Menge Essigsäureanhydrid (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 242). — Nädelchen (aus Essigester). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

2.4-Dimethyl-phloroglucin-O¹.O⁵- oder -O¹.O³-dicarbonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_6H(OH)(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2.4-Dimethyl-phloroglucin in wäßr.-alkal. Lösung (WEI., WEN., *M.* **19**, 243). — Fast farblose Masse von Terpentinkonsistenz, die allmählich krystallinisch erstarrt, aber bei 35—40° wieder durchsichtig wird. Kp_{18}: 242—243°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, löslich in siedendem Ligroin.

5-Chlor-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_9O_3Cl = (CH_3)_2C_6Cl(OH)_3$. *B.* Man läßt 1.3.5.5-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694) mit Essigsäure und $SnCl_2$ stehen (SCHNEIDER, *M.* **20**, 417). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 160—161°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Triacetat $C_{14}H_{15}O_6Cl = (CH_3)_2C_6Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCH., *M.* **20**, 418). — Wasserhelle Krystalle (aus Essigsäure). F: 170°.

5-Brom-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_9O_3Br = (CH_3)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Aus 10 *g* 2.4-Dimethyl-phloroglucin und Brom in Eisessig (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 503). — Nadeln.

Triacetat $C_{14}H_{15}O_6Br = (CH_3)_2C_6Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., P., R., *M.* **21**, 503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. — Verd. alkoh. Kalilauge spaltet das Brom ab.

5-Nitroso-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_9O_4N = (CH_3)_2C_6(NO)(OH)_3$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Syst. No. 798.

5-Nitroso-2.4-dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_9H_{11}O_4N = (CH_3)_2C_6(NO)(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Oxy-5-methoxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim-(4), Syst. No. 798.

9. ***4.1¹.3¹-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol*** $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_2\cdot OH)_2$.

2.5.6-Tribrom-4.1¹.3¹-trioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_7O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Aceton auf 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3010; vgl. A., *B.* **32**, 2990). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol (A., H.).

1¹.3¹-Dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol durch Einw. von Methylalkohol (A., v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1131). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 93—94° (A., H., *B.* **32**, 3010; ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 224 Anm.), 93—95° (A., v. C.). Äußerst löslich in organischen Solvenzien (A., v. C.). — Bromwasserstoff, in die abgekühlte essigsaure Lösung eingeleitet, regeneriert das 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A., H.).

Trimethyläther $C_{11}H_{13}O_3Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des 1¹.3¹-Dimethyläthers mit Methyljodid, Natrium und Methylalkohol auf 100—120° (A., H., *B.* **32**, 3011). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 95—96°. Leicht löslich. — Bei der Einw. von HBr entsteht 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol.

1¹.3¹-Diäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* analog dem Dimethyläther (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1132). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62—64°.

1¹ oder 3¹-Acetat $C_{10}H_9O_4Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. wäßr. Acetons auf das 1¹.3¹-Diacetat (s. u.) (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3008). — Krystalle (aus Ligroin). Verändert sich bei 170° und schmilzt bei 230—232°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin.

3¹ oder 1¹-Acetat $C_{10}H_9O_4Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 2%iger wäßr.-alkoh. Natronlauge auf das 1¹.3¹-Diacetat (A., H., *B.* **32**, 3008). — Leicht lösliches, krystallinisches Pulver (aus Petroläther). F: 60°.

1¹.3¹-Dimethyläther-4-acetat $C_{12}H_{13}O_4Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1¹.3¹-Dimethyläther durch siedendes Essigsäureanhydrid (A., H., *B.* **32**, 3011). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105°. Leicht löslich.

1¹.3¹-Diacetat $C_{12}H_{11}O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 223. — *B.* Durch kurzes Kochen des 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzols mit Natriumacetat und Eisessig (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2354; ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 227). Durch Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf das 2.5.6-Tribrom-4.1¹.3¹-trioxy-1.3-dimethyl-benzol (A., HAMPE, *B.* **32**, 3010). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170° (ZIN., T.), 172° (A., H.), 172—173° (A., ZIE.). Löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, noch weniger in Ligroin (A., ZIE.). — Salpetersäure oxydiert zu 3.5.6.2¹-Tetrabrom-2-methyl-benzochinon-(1.4) (A., *B.* **32**, 2995). Mit HCl + Eisessig entsteht 1¹.3¹-Dichlor-2.5.6-tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (AU., ZIE.). HBr regeneriert schon bei gewöhnlicher Temperatur 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (A.). Durch Einw. von Alkalien entsteht ein rotes Pulver von der Zusammensetzung $C_8H_7O_3Br_3$ (A., H., *B.* **32**, 3007; vgl. A., *B.* **32**, 2993).

Triacetat $C_{14}H_{13}O_6Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 176; Z., TRIPP, *A.* **320**, 227). Aus 2.5.6.1¹.3¹-Pentabrom-4-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3010; Z., T., *A.* **320**, 228) sowie aus 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1¹.3¹-diacetoxy-1.3-dimethyl-benzol (Z.; A., H.; Z., T.) durch Kochen mit Eisessig + Natriumacetat. — Kalkspatähnliche Krystalle (aus Aceton-Benzin). F: 98—99° (A., H.; Z., T.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Benzin, Chloroform (Z., T.).

4. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. ***2.3.5-Trioxy-1-propyl-benzol, 6-Propyl-oxyhydrochinon*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.5-Dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) mit schwefliger Säure (THOMS, *B.* **36**, 1719). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 107° (TH., *Ar.* **242**, 347). Wird beim Reiben stark elektrisch.

3-Oxy-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. THOMS, *B.* **36**, 1715. — *B.* Entsteht neben Dihydroapiol $C_{12}H_{16}O_4$ bei der Reduktion von 10 g Isoapiol $C_{12}H_{14}O_4$ (Syst. No. 2718), gelöst in 150 ccm absol. Alkohol, mit Natrium (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [4] **6** II, 88; *B.* **23**, 2285; man fügt 400 ccm Wasser hinzu, rührt kräftig um und filtriert vom ausgeschiedenen Dihydroapiol ab; das Filtrat säuert man nach dem Abdestillieren des Alkohols an und extrahiert mit Äther (C., S.). — Öl. Kp: 277—278°; Kp_{36}: 168° (C., S.); Kp_{12}: 149,5—151° (TH.). Etwas löslich in warmem Wasser (C., S.).

2.3.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3-Oxy-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol mit methylalkoh.-wäßr. Natronlauge und Methyljodid bei 120° (THOMS, *B.* **36**, 1718). — Kp_{12}: 144—146°. — Liefert mit einer 1½%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig bei 0° 4-Nitro-2.3.5-trimethoxy-1-propyl-benzol und 6-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4).

2.5-Dioxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des bei der Behandlung von 2.5-Dimethoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol mit einer 1½%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig entstehenden Chinons mit schwefliger Säure (THOMS, *B.* **36**, 1720). — Farblose Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 143°.

2.5-Dimethoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol mit C_2H_5I und alkoh.-wäßr. Natronlauge bei 140° (TH., *B.* **36**, 1719). — Schwachgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 147—149°. — Liefert mit einer 1½%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig bei 15° 4-Nitro-2.5-dimethoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol und ein öliges Chinon.

2.3-Dimethoxy-5-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylieren des durch Hydrieren des Dillöl-Isoapiols (Syst. No. 2718) entstehenden (nicht isolierten) 5-Oxy-2.3-dimethoxy-1-propyl-benzols (TH., *Ar.* **242**, 346). — Kp_{11}: 144—150°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei —18° neben einem Öl 6-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4).

2.5-Dioxy-3-propyloxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des bei der Behandlung von 2.5-Dimethoxy-3-propyloxy-1-propyl-benzol mit einer $1^1/_2$%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig entstehenden öligen Chinons mit schwefliger Säure (TH., *B.* **36**, 1721). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 102°.

2.5-Dimethoxy-3-propyloxy-1-propyl-benzol $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol mit Propyljodid und propylalkoh.-wäßr. Natronlauge bei 140° (TH., *B.* **36**, 1720). — Kp_{12}: 156—157°.

4-Nitro-2.3.5-trimethoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{17}O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol und einer $1^1/_2$%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig bei 0°, neben 6-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) (THOMS, *B.* **36**, 1718). — Gelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 65°.

4-Nitro-2.5-dimethoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H(NO_2)\cdot(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-3-äthoxy-1-propyl-benzol und einer $1^1/_2$%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig bei 15°, neben einem Chinon (TH., *B.* **36**, 1719). — Gelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 75°.

4-Nitro-2.5-dimethoxy-3-propyloxy-1-propyl-benzol $C_{14}H_{21}O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-3-propyloxy-1-propyl-benzol und einer $1^1/_2$%igen Lösung von HNO_3 in Eisessig bei 60°, neben einem Chinon (TH., *B.* **36**, 1720). — Gelbe Nadeln (aus 70%igem Eisessig). F: 68°.

2. ***2.4.5-Trioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-oxyhydrochinon*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.5-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 5-Methoxy-2-propyl-benzochinons-(1.4) mit SO_2 (THOMS, *B.* **36**, 859). — Farblose Nadeln. Färbt sich bei 75° und ist bei 92° geschmolzen.

2.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol, Asarondihydrid, Dihydroasaron $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von Asaron (S. 1129—1130) in Alkohol mit Natrium (KLAGES, *B.* **32**, 1440; SZÉKI, *B.* **39**, 2419). — Krystallmasse, die unterhalb 0° schmilzt, bezw. geruchloses dünnflüssiges Öl. Kp_{33}: 159—160°; Kp_{760}: 258—260° (K.); Kp_{40}: 185—188°; Kp: 260—270° (Zers.) (Sz.). D_4^{16}: 1,038 (K.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (Sz.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromylchlorid in CS_2 5-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) und geringe Mengen von Asarylaldehyd $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 99). Beim Erwärmen der Eisessiglösung des Dihydroasarons mit 45%iger Salpetersäure auf 50° entstehen viel 4-Nitro-2.5-dimethoxy-1-propyl-benzol und wenig 5-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) (THOMS, *B.* **36**, 856). Gießt man aber die Eisessiglösung in auf —18° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,52), so entsteht das Chinon als Hauptprodukt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [4] **6** II, 94; *B.* **23**, 2294; TH.).

$1^1.1^2$-Dibrom-2.4.5-trimethoxy-1-propyl-benzol, Asarondibromid $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Asaron und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (RIZZA, BUTLEROW, Ж. **16**, 568; *B.* 17, 1160) oder in Schwefelkohlenstoff (SZÉKI, *B.* **39**, 2420) unter Kühlung. — Prismen (aus Ligroin), Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 83° (Sz.), 86° (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 101). Sehr unbeständig gegen Licht und Luft (R., BU.). — Geht im Vakuumexsiccator in eine Verbindung $C_{24}H_{31}O_6Br$ (?) (Nadeln aus verd. Alkohol; F: 109,5°) über (BE.). Bei der Einw. von methylalkoholischem Natriummethylat in der Kälte entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (BE.).

3. ***3.4.5-Trioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-pyrogallol*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Verseifung des Monomethyläthers bei 140° (PASTROVICH, *M.* **4**, 184) oder des Dimethyläthers bei 130° (HOFMANN, *B.* **11**, 331) mit konz. Salzsäure. — Prismen (aus Benzol). F: 79—80° (H.), 80° (P.). Sehr leicht löslich in Äther, äußerst leicht in Wasser und Alkohol (H.; P.). — Die wäßr. Lösung wird durch $FeSO_4$ indigoblau gefärbt (P.).

3.4-Dioxy-5-methoxy- oder 3.5-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Birkenrinde und von Buchenholz (PASTROVICH, *M.* **4**, 182). — *Darst.* Man versetzt 1 Tl. der über 270° siedenden Anteile des Birkenrindenteers mit 8 Tln. heißer Kalilauge (D: 1,1) und läßt erkalten. Der erhaltene Niederschlag wird abgepreßt und in heißer Kalilauge (D: 1,03) gelöst. Man läßt in der Wärme krystallisieren und reinigt das ausgeschiedene Kalisalz durch

Umkrystallisieren vom beigemengten Salz des 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzols, zersetzt mit verd. Salzsäure, trocknet das abgeschiedene Öl und destilliert (P.). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht nach Rauch. Kp: 290° (korr.). D^{15}: 1,10228. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Essigsäure. — Die verd. alkoh. Lösung wird durch einige Tropfen neutrales alkoh. Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt. — $K_2C_{10}H_{12}O_3$. Perlmutterglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich an der Luft bald grau und endlich blauschwarz.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol (Pikamar) $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. HOFMANN, *B.* **11**, 331; WILL, *B.* **21**, 2025. — *B.* Bei der trocknen Destillation von Buchenholz und von Birkenrinde; findet sich daher im Buchenholzkreosot (REICHENBACH, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **68**, 296; *A.* **6**, 224; NIEDERIST, *M.* **4**, 487) und im Birkenrindenteer (PASTROVICH, *M.* **4**, 182; vgl. N.). — Dickliche, sehr bittere Flüssigkeit. Kp: 285° (H., *B.* **8**, 67); Kp: 283—289° (korr.). Kp_{15}: 163—158° (N.). — $K_2Cr_2O_7$ oder Salpetersäure oxydiert zu 2.6-Dimethoxy-chinon (H., *B.* **8**, 67). — $KC_{11}H_{15}O_3$. Blättchen (aus Alkohol) (N.).

3.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3.6-dimethoxy-1-propyl-benzol durch Methyljodid und Kali (WILL, *B.* **21**, 2025). — Flüssig. Kp: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ bei Siedehitze Trimethyläthergallussäure $(CH_3 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO_2H$. Mit konz. Salpetersäure entsteht 2.6-Dimethoxy-chinon.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 331; NIEDERIST, *M.* **4**, 491). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BREZINA, *M.* **4**, 492; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 575). F: 86—87° (N.), 87° (H.). Unlöslich in Wasser (H.).

3-Methoxy-4.5-diacetoxy- oder 4-Methoxy-3.5-diacetoxy-1-propyl-benzol $C_{14}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Dioxy-methoxy-propyl-benzols (S. 1119, Zeile 6 v. u.) mit Essigsäureanhydrid (PASTROVICH, *M.* **4**, 185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5—83°.

2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol durch Bromierung (HOFMANN, *B.* **8**, 67; **11**, 331). — Krystalle. F: 108—109°.

2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{16}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol (s. o.) mit Brom (HOFMANN, *B.* **11**, 331; NIEDERIST, *M.* **4**, 492). — Stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BREZINA, *M.* **4**, 492; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 576). F: 101,5—102,5° (H.), 101—102,5° (N.).

2.6-Dibrom-3-methoxy-4.5-diacetoxy-1-propyl-benzol oder 2.6-Dibrom-4-methoxy-3.5-diacetoxy-1-propyl-benzol $C_{14}H_{16}O_5Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des Methoxy-diacetoxy-propyl-benzols (s. o.) mit Brom (PASTROVICH, *M.* **4**, 185). — Nadeln oder Warzen. F: 79°.

$1^1.1^2$-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-1-propyl-benzol, Isoelemicindibromid $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von Isoelemicin (S. 1130) in CCl_4 mit Brom (SEMMLER, *B.* **41**, 2186). — Krystalle (aus Petroläther). F: 89—90°.

4. ***3.4.1¹-Trioxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1^1-Oxy-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol, α-Oxy-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und der äquimolekularen Menge $C_2H_5 \cdot MgBr$ bei mäßiger Wärme (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 309). — Kp_{15}: 180—185°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck z. T. in 3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol über.

1^2-Chlor-3.4.1¹-trioxy-1-propyl-benzol, β-Chlor-α-oxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan $C_9H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man behandelt Isosafroldichlorid $\left[CH_2{<}^{O-}_{O-}\right]^{3.4}C_6H_3(CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3)^1$ oder Isosafrolchlorhydrin $(H_2CO_2)^{3.4}C_6H_3[CH(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3]^1$ erst mit PCl_5 (zuletzt bei 105°) und dann mit wäßr. Aceton (BÖTTCHER, *B.* **42**, 263). — Nadeln (aus Benzol + wenig Essigester). F: 104—105° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, schwer in der Wärme in Benzol, Ligroin, CCl_4, Chloroform; ziemlich löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. — Die alkal. Lösung färbt

sich an der Luft dunkel. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Einw. von Methylamin: B., *B.* **42**, 264.

1²-Brom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenol-dibromid (S. 921) und wäßr. Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 122). — Balsamartig, nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich bald unter HBr-Abspaltung.

1²-Brom-1¹-oxy-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Lösen des Isoeugenolmethyläther-dibromids (S. 921) in verd. Aceton (MANNICH, *C.* **1909 I**, 924). — F: 78°. — Liefert mit Methylamin die Verbindung $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$.

1²-Brom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenol-dibromid (S. 921) und Methylalkohol (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 122). — Dicker Sirup. Löslich in wäßr. Alkali unter baldiger Abspaltung von HBr.

1²-Brom-4-oxy-3-methoxy-1¹-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-äthoxy-α-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{17}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenol-dibromid (S. 921) und Alkohol (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 123). — Dicker Balsam. Löslich in wäßr. Alkali; die Lösung zersetzt sich rasch unter HBr-Abspaltung. — Durch Einw. von Brom + HBr in Eisessig entsteht Bromisoeugenol-dibromid (S. 922).

1²-Brom-3.1¹-dimethoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{19}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methylalkohol auf Isoeugenoläthyläther-dibromid (S. 921) in der Siedehitze (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 345) oder in der Kälte (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1130). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 68° (P., E., F.), 69—70° (H., B.). In den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich (H., B.).

1²-Brom-3-methoxy-4.1¹-diäthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-äthoxy-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{14}H_{21}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1,3 g Natrium in Alkohol in die alkoh. Lösung von 20 g Isoeugenoläthyläther-dibromid (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 678). — Öl. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und 1²-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol (S. 959).

5.1²-Dibrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[5-brom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Aceton auf Bromisoeugenol-dibromid (S. 922) (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 118; ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 18). Entsteht aus der Verbindung $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CH:)^1C_6H_2(Br)^5(O \cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) durch Aufnahme von Wasser an feuchter Luft usw. (Z., H.). — Nadeln (aus Benzol). F: 135—136° (A., M.), 144° (Z., H.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, weniger in Eisessig und Benzol (A., M.), schwer in Benzin (Z., H.). — Wird von HBr in essigsaurer Lösung wieder in Bromisoeugenol-dibromid übergeführt (A., M.). Beim Kochen mit methylalkoholischem Natron entsteht 5-Brom-4.1¹-dioxy-3.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol (A., M.).

5.1²-Dibrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[5-brom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Bromisoeugenol-dibromid (S. 922) und kaltem Methylalkohol (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 118; ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 16). Aus der Verbindung $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CH:)^1C_6H_2(Br)^5(O \cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) und Methylalkohol (Z., H.). — Krystalle (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Benzin). F: 104—105° (A., M.), 106—107° resp. 104° (Z., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Benzin (A., M.; Z., H.). — Beim Kochen mit methylalkoholischem Natron entsteht 5-Brom-4-oxy-3.1¹.1²-trimethoxy-1-propyl-benzol (A., M.).

5.1²-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-äthoxy-α-[5-brom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog dem 5.1²-Dibrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol, mittels Äthylalkohols (A., M., *B.* **35**, 118; Z., H., *A.* **329**, 17). — Blättchen (aus Benzin). F: 66—67° (Z., H.), 78—80° (A., M.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Ligroin (A., M.; Z., H.).

5.1²-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[5-brom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Bromisoeugenol-dibromid (S. 922) mit Eisessig und Natriumacetat (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 119; ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 19). Aus der Verbindung $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CH:)^1C_6H_2(Br)^5(O \cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) beim Schütteln mit Eisessig (Z., H.). — Rhomben (aus Äther + Benzin); F: 85—86°; schwer löslich in kaltem

Benzin und Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (Z., H.). — Wird von HBr in essigsaurer Lösung in Bromisoeugenol-dibromid zurückverwandelt (A., M.).

5.1²-Dibrom-3-methoxy-4.1¹-diacetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[5-brom-3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-propan $C_{14}H_{16}O_5Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.1²-Dibrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 19). — Kryställchen (aus verd. Methylalkohol). F: 112—114°.

x.1²-Dibrom-1¹-oxy-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[x-brom-3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man lagert den Bromeugenoläthyläther (F: 48°) (S. 968) mittels alkoh. Kalilauge zum Bromisoeugenoläthyläther um, läßt auf diesen 2 Atome Brom einwirken und behandelt das entstandene Dibromid mit wäßr. Aceton (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1131). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106—107°.

x.1²-Dibrom-3.1¹-dimethoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[x-brom-3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{18}O_3Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog der vorigen Verbindung aus dem Bromisoeugenoläthyläther-dibromid und kaltem Methylalkohol (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1131). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°.

2.5.1²-Tribrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[2.5-dibrom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromisoeugenol-dibromid $(CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr)^1C_6H(Br_2)^{2.5}(OH)^4(O\cdot CH_3)^3$ (S. 923) sowie aus der Verbindung $(CH_3\cdot CHBr\cdot CH:)^1C_6H(Br_2)^{2.5}(O\cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) durch Behandeln mit Aceton und Wasser (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 27). — Würfelige und oktaedrische Kryställchen (aus Benzin). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwerer in Benzin; ziemlich langsam löslich in kalter verd. Natronlauge.

2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[2.5-dibrom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{13}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromisoeugenol-dibromid (S. 923) sowie aus der Verbindung $(CH_3\cdot CHBr\cdot CH:)^1C_6H(Br_2)^{2.5}(O\cdot CH_3)^3(:O)^4$ durch Schütteln mit Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 26). — Kryställchen (aus Benzin). F: 111° bis 112°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, ziemlich schwer in Benzin; unzersetzt löslich auch in Alkali.

2.5.1²-Tribrom-1¹-oxy-3-methoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-oxy-α-[2.5-dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibromisoeugenoläthyläther-dibromid (S. 923) und warmem Wasser (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1132). — Krystalle (aus Petroläther). F: 102—103°.

2.5.1²-Tribrom-3.1¹-dimethoxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[2.5-dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{17}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen des Dibromisoeugenoläthyläther-dibromids (S. 923) mit Methylalkohol (HELL, BAUER, *B.* **37**, 1132). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63—64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[2.5-dibrom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{13}O_4Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromisoeugenol-dibromid (S. 923) durch Behandeln mit Eisessig und Natriumacetat (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 28). Aus der Verbindung $(CH_3\cdot CHBr\cdot CH:)^1C_6H(Br_2)^{2.5}(O\cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) durch Schütteln mit Eisessig bei Zimmertemperatur (Z., H.). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 114—115°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und heißem Eisessig, schwer in Benzin.

2.5.1²-Tribrom-3-methoxy-4.1¹-diacetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[2.5-dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-propan $C_{14}H_{15}O_5Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.1²-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol durch Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (Z., H., *A.* **329**, 27). — Kryställchen (aus Benzin + Benzol). F: 139—140°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin.

2.5.6.1²-Tetrabrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{12}O_3Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6Br_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Tribromisoeugenol-dibromid (S. 924) oder aus der Verbindung $(CH_3\cdot CHBr\cdot CH:)C_6Br_3(O\cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) durch Erwärmen mit überschüssigem Methylalkohol (Z., H., *A.* **329**, 34). — Krystalle (aus Benzin). F: 126—127°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin, desgleichen in wäßr. Alkalien.

2.5.6.1²-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-acetoxy-α-[2.5.6-tribrom-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{12}O_4Br_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6Br_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CH:)^1C_6Br_3(O \cdot CH_3)^3(:O)^4$ (Syst. No. 748) oder dem entsprechenden Tribromisoeugenol-dibromid (S. 924) durch Erwärmen und zeitweiliges Schütteln der, im zweiten Falle mit geschmolzenem Natriumacetat versetzten, Eisessiglösung (ZINCKE, HAHN, *A.* **329**, 35). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 156—157°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, warmem Eisessig, schwer in Benzin.

5. Derivate des ***3.4.1²-Trioxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ oder des ***3.4.1³-Trioxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

eso-Brom-4.1²-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$ oder **1³-Brom-4.1²-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol** $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ oder **1²-Brom-4.1³-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol** $C_{10}H_{13}O_3Br = HO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von x.x-Dibrom-[4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol] (S. 922) mit verd. Kalilauge (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 644). — Weiß, amorph. F: 79—82°.

2.5.1³-Tribrom-4.1²-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol oder **2.5.1²-Tribrom-4.1³-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol** $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = C_2H_3Br(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Dibromeugenol-dibromid (S. 923) mit verd. Kalilauge (FRANKFORTER, LANDO, *Am. Soc.* **27**, 646). — Fast weißes amorphes Pulver (aus Chloroform). F: 137°. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln außer Chloroform.

2.5.1³-Tribrom-3.4-dimethoxy-1²-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{15}O_4Br_3 = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$ oder **2.5.1²-Tribrom-3.4-dimethoxy-1³-acetoxy-1-propyl-benzol** $C_{13}H_{15}O_4Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dibromeugenolmethyläther-dibromid (S. 923) (HELL, *B.* **28**, 2087). — Öl. — Wird von Chromsäure in Eisessig zum entsprechenden Dibromveratrumaldehyd oxydiert.

6. ***4.1¹.1²-Trioxy-1-propyl-benzol, α-[4-Oxy-phenyl]-propylenglykol, α.β-Dioxy-α-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1¹.1²-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, α-[4-Methoxy-phenyl]-propylenglykol, Anetholglykol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Tritt in zwei diastereoisomeren Formen auf.

a) Tiefer schmelzende Form, α-Anetholglykol. *B.* Durch Oxydation des Anethols (S. 566) mit Mercuriacetat in Wasser, neben β-Anetholglykol (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **16** I, 480). — Krystalle (aus Wasser) mit $3H_2O$; F: 30—31°; verliert an der Luft leicht Wasser und wird über H_2SO_4 wasserfrei; die wasserfreie Verbindung bildet Nadeln und schmilzt, rasch erhitzt, bei 62—63° (korr.) (B., *R. A. L.* [5] 16 I, 482). — Läßt sich durch Esterifizierung mit Acetanhydrid und Verseifung des Diacetats zum Teil in die β-Form überführen (B., *R. A. L.* [5] **16** I, 483). Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure [4-Methoxy-phenyl]-aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (B., *R. A. L.* [5] **17** II, 264; **20** II, 249; **22** II, 93).

b) Höher schmelzende Form, β-Anetholglykol. *B.* Durch Oxydation des Anethols mit Mercuriacetat in Wasser (BALBIANO, PAOLINI, NARDACCI, *R. A. L.* [5] **11** II, 68; B., N., *B.* **35**, 2997; *G.* **36** I, 260), neben dem α-Anetholglykol (B., *R. A. L.* [5] **16** I, 480). Durch partielle Umwandlung des α-Anetholglykols; aus diesem entsteht ein Diacetat (Kp_{20}: 203°), das beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat (neben dem α-Glykol) das β-Glykol liefert (B., *R. A. L.* [5] **16** I, 483). TIFFENEAU, DAUFRESNE (*C. r.* **144**, 1355) gewannen das β-Glykol durch Verseifen eines aus Anetholdibromid bergestellten Anetholglykoldiacetats (s. S. 1124, unter c). — Platten (aus Wasser). F: 114—115° (korr.) (B., *R. A. L.* [5] **16** I, 481), 116° (T., D.). — Geht bei der Destillation im Vakuum in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 98°. Kp_{14}: 240—250° über (T., D.). Wird von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ zu Anissäure oxydiert (B., P., N., *R. A. L.* [5] **11** II, 68; B., N., *G.* **36** I, 263). Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ [4-Methoxy-phenyl]-aceton (B., P., *G.* **36** I, 293; B., *R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 93). Gibt bei der Einw. von 20%iger Schwefelsäure neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{20}H_{24}O_4$ (Syst. No. 2721) (B., *R. A. L.* [5] **17** II, 262) [4-Methoxy-phenyl]-aceton (T., D.; B., *R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 94).

1¹-Oxy-4.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol, Anetholglykolmethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1²-Brom-1¹-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol mit methylalkoholischem Natriummethylat (MAMELI, *G.* **39** II, 162). — Flüssig. Kp_{65-70}: 171—175°.

4-Methoxy-1¹.1²-diacetoxy-1-propyl-benzol, Anetholglykoldiacetat $C_{14}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

a) **Präparat aus α-Anetholglykol** (S. 1123)[1]. *B.* Beim Erhitzen des α-Anetholglykols mit Acetanhydrid (B., *R. A. L.* [5] **16** I, 483). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 203°. Löslich in Alkohol. — Gibt bei der Verseifung mit Natriumalkoholat α- und β-Glykol.

b) **Präparat aus β-Anetholglykol** (S. 1123)[1]. *B.* Aus rohem β-Anetholglykol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (BALBIANO, PAOLINI, NARDACCI, *R. A. L.* [5] **11** II, 68; B., N., *G.* **36** I, 262). — Zähes Öl. Kp_{41}: 210°. Unlöslich in Wasser.

c) **Präparat aus Anetholdibromid** (S. 500). *B.* Durch Kochen der essigsauren Lösung von Anetholdibromid mit Bleiacetat oder Silberacetat; bisweilen entsteht an Stelle des Diacetats β-Brom-α-acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (S. 927) (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1355). — Kp_{12}: 187—189°. D^0: 1,127. — Gibt bei der Verseifung β-Anetholglykol.

7. ***4.1².1³-Trioxy-1-propyl-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-propylenglykol, $\alpha.\beta$-Dioxy-γ-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1².1³-Dioxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylenglykol $C_{10}H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1³-Jod-1²-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol und 15%iger wäßr. Kalilauge (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 326; *A. ch.* [8] **13**, 423). — F: 52°. Kp_{20}: 200—205°.

8. ***1¹.1².1³-Trioxy-1-propyl-benzol, α-Phenyl-glycerin, $\alpha.\beta.\gamma$-Trioxy-α-phenyl-propan, Stycerin*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtalkoholdibromid (S. 504) mit 30 Tln. Wasser und etwas Silberacetat auf 150—165° (GRIMAUX, *Bl.* [2] **20**, 123). — Hellgelbe gummiartige Masse. Nicht destillierbar. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

9. ***2.5.1¹-Trioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2.5-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

1¹-Oxy-2.5-dimethoxy-1-isopropyl-benzol, β-Oxy-β-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2.5-Dimethoxy-acetophenon (KLAGES, *B.* **37**, 3996). — Dickes Öl. Kp_{16}: 138—141°. D_4^{15}: 1,0854.

10. ***3.4.1¹-Trioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.1¹-Dioxy-3-methoxy-1-isopropyl-benzol, β-Oxy-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinsäureäthylester und 3 Mol. $CH_3\cdot MgI$ in der Kälte (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 733). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55°. Kp_{13}: 165°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Pseudoeugenol (S. 969) über.

1¹-Oxy-3.4-dimethoxy-1-isopropyl-benzol, β-Oxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumsäureäthylester und 2½ Mol. $CH_3\cdot MgI$ (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 734). — Krystalle (aus Petroläther). F: 78°. Kp_7: 140°; Kp_{13}: 155°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 3.4-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzol (S. 969) über.

11. ***5.1¹.2¹-Trioxy-1.2.4-trimethyl-benzol*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$.

3.6-Dibrom-5.1¹.2¹-trioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{10}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Einw. von NaOH in wäßr. Aceton auf das Oxyd $\begin{matrix} H_2C \\ O \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(CH_3):CBr \\ CBr:C(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 2462) (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 451 Anm. 2). — Stark lichtbrechende Nädelchen (aus Essigester). F: 154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

1¹-Methyläther $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $\begin{matrix} CH_2Br \\ HO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(CH_3):CBr \\ CBr:C(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 741) durch Einw. von überschüssigem Alkali in Methylalkohol (AUWERS, EBNER, *B.* **32**, 3459). — Nädelchen (aus Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol, schwer in Benzol, Ligroin; löslich in wäßr. Alkali. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

---

[1] Die unter a) und b) aufgeführten Präparate waren nach einer Privatmitteilung von BALBIANO nicht einheitlich.

$1^1.2^1$-Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus $3.6.1^1.2^1$-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 516) oder aus $3.6.1^1$-Tribrom-5-oxy-2^1-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 938) und Methylalkohol bei 130—140° bezw. 100° (A., E., *B.* **32**, 3463). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1^1-Äthyläther $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog dem 1^1-Methyläther (A., E., *B.* **32**, 3460), ferner durch alkoh. Alkali aus dem Oxyd $H_2C\!<\!\!\underset{O}{|}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):CBr\\CBr:C(CH_3)\end{matrix}\!>\!CO$ (A., E.). — Krystalle (aus Benzol). F: 113—114°.

1^1-Methyläther-2^1-äthyläther $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2^1-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1^1-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 933) durch Digestion mit alkoh. Natronlauge (A., E., *B.* **32**, 3464 Anm.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 80°.

1^1-Methyläther-2^1-acetat $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2^1-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1^1-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 933) beim Kochen in essigsaurer Lösung mit Natriumacetat (A., E., *B.* **32**, 3461). — Blättchen (aus Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das Diacetat über. Wird von Alkoholen in der Kälte nicht angegriffen. Wird von verd. Natronlauge zunächst gelöst, bei längerer Einw. jedoch verändert. Durch HBr entsteht $3.6.1^1.2^1$-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

$1^1.1^2$-Diacetat $C_{13}H_{14}O_5Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen des 3.6-Dibrom-$5.1^1.2^1$-trioxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Acetanhydrid (Auwers, Sigel, *B.* **35**, 451 Anm. 2). — Nadeln. F: 174—175°.

1^1-Methyläther-5.2^1-diacetat $C_{14}H_{16}O_5Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 1^1-Methyläthers mit Acetanhydrid (A., Ebner, *B.* **32**, 3460). — Schwach gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, schwer in Methylalkohol, Ligroin. — Wird durch verd. alkoh. Natronlauge wieder zum Methyläther verseift.

1^1-Äthyläther-5.2^1-diacetat $C_{15}H_{18}O_5Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 1^1-Äthyläthers mit Acetanhydrid (A., E., *B.* **32**, 3461). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

12. ***$5.2^1.4^1$-Trioxy-1.2.4-trimethyl-benzol*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$.

3.6-Dibrom-5-oxy-$2^1.4^1$-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch partielle Reduktion des $3.6.1^1$-Tribrom-5-oxy-$2^1.4^1$-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Zinkstaub und Eisessig (Auwers, Anselmino, *B.* **35**, 142). — Nadeln. F: 94°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln. — Mit HBr in essigsaurer Lösung entsteht $3.6.2^1.4^1$-Tetrabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

$3.6.1^1$-Tribrom-$5.2^1.4^1$-trioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_9O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_2(CH_2Br)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus $3.6.1^1.2^1.4^1$-Pentabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und wäßr. Aceton (Anselmino, *B.* **35**, 147). — Prismen (aus Essigester). F: 153° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, schwer in Benzol.

$3.6.1^1$-Tribrom-5-oxy-$2^1.4^1$-dimethoxy-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_2(CH_2Br)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des $3.6.1^1.2^1.4^1$-Pentabrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzols mit Methylalkohol (Auwers, Anselmino, *B.* **35**, 141). — Nadeln. F: 113° bis 114°. Unlöslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich. — Durch Reduktion mit Zink und Eisessig wird das seitenständige Bromatom herausgenommen.

13. ***2.4.6-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin*** $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_3$. *B.* Durch 14-stdg. Kochen von salzsaurem Triaminomesitylen (Syst. No. 1800) mit Wasser unter Durchleiten von CO_2 (Weidel, Wenzel, *M.* **19**, 257; Cassella & Co., D. R. P. 103683; *C.* **1899** II, 504). Bei der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge auf das aus Phloroglucin oder 2-Methyl-phloroglucin und Formaldehyd entstehende ungereinigte Kondensationsprodukt, neben anderen Produkten (Boehm, *A.* **329**, 273, 281). Entsteht neben 2.4-Dimethyl-phloroglucin bei der Spaltung von Methylen-bis-[dimethylphloroglucin] (S. 1204) mit Zinkstaub und Natronlauge (B., *A.* **318**, 307). Durch Reduktion von 1.3.5-Trichlor-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 694) (Schneider, *M.* **20**, 421) oder von 1.3.5-Tribrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Herzig, Pollak, Rohm, *M.* **21**, 507) mit $SnCl_2$ in verd. Essigsäure. Bei der Spaltung der Flavaspidsäure $C_{24}H_{28}O_8$ (Syst. No. 887) mit Zink und Natronlauge (B., *A.* **318**, 286). Bei der Spaltung der Filixsäure $C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865) mit Natronlauge und Zinkstaub, neben Phloroglucin und Homologen (B., *A.* **302**, 183; **318**, 257). Bei der Spaltung

des Kosotoxins $C_{52}H_{68}O_{20}$ (?) (Syst. No. 4865) mit Zinkstaub und Natronlauge, neben anderen Produkten (LOBECK, *Ar.* **239**, 687). Durch Einw. von verd. Natronlauge in der Hitze auf Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$ (Syst. No. 4865) in Gegenwart von Zinkstaub, neben anderen Produkten (TELLE, *Ar.* **244**, 455). — Nadeln (aus Eisessig oder Xylol). Nadeln (aus Wasser) mit $3H_2O$ (WEI., WEN.); monoklin prismatisch (VON LANG, *Z. Kr.* **40**, 633; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 748). F: 184° (WEI., WEN.; B., *A.* **302**, 183). Leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Essigester, siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Xylol, siedendem Benzol, siedendem Petroläther (WEI., WEN.). Verbraucht bei der Titration 1 Mol.-Gew. NaOH (WEI., WEN.). — Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte zu Metall reduziert (WEI., WEN.). Die Einw. von trocknem Chlor auf 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin in CCl_4 führt zu 1.3.5-Trichlor-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (SCH.). Die Einw. von 3 Mol.-Gew. Brom in Chloroform oder Eisessig verläuft entsprechend (BOEHM, *A.* **302**, 185; HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 504). Bei der Einw. von Brom auf die alkoh. Lösung entstehen verschiedene Produkte, von denen eines bei 98°, das vorwiegend entstehende erst oberhalb 250° schmilzt (WEI., WEN.). Trimethylphloroglucin geht beim Schmelzen mit Kali fast völlig in Kaliumacetat und Kaliumcarbonat über (WEI., WEN.). Beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung des Trimethylphloroglucins mit HCl entsteht nur der Monomethyläther (WEI., WEN.); ebenso verläuft die Ätherifizierung mit absol. Äthylalkohol (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 872). Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit je 12 Mol.-Gew. Natriummethylat und Methyljodid bis zur Neutralität der Lösung bildet sich fast ausschließlich 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (REISCH, *M.* **20**, 491). — Schmeckt schwach bitter (WEI., WEN.). Gibt keine Fichtenspanreaktion (WEI., WEN.). Die wäßr. Lösung gibt mit wenig $FeCl_3$ eine rotviolette, bald verblassende Färbung; auf Zusatz von mehr $FeCl_3$ wird die Flüssigkeit braunviolett und scheidet schließlich einen grauvioletten Niederschlag (Cedron, s. u.) ab, der allmählich graubraun wird (WEI., WEN.; ČEČELSKY, *M.* **20**, 779).

Cedron $C_{16}H_{18}O_6$ (?)[1]. *B.* Man läßt in die Lösung von 10 g Trimethylphloroglucin in 200 ccm 95%igem Alkohol unter Umrühren eine wäßr. Lösung von sublimiertem Eisenchlorid langsam in der Kälte zufließen (ČEČELSKY, *M.* **20**, 781). — Weiße Prismen. Schmilzt bei 305° (unkorr.) unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in anderen Solvenzien. Sauer gegen Phenolphthalein; leicht in verd. Alkalien und Soda löslich. — Wird durch schmelzendes Alkali unter Bildung geringer Mengen von Fettsäuren total verbrannt, ebenso durch $KMnO_4$ und Chromsäure. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert es ein Reduktionsprodukt (s. u.). Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht ein bei 132° siedendes Öl. Phenylhydrazin reagiert nicht mit Cedron. Mit $FeCl_3$ entsteht keine Färbung. — $K_3C_{16}H_{15}O_6+6H_2O$[1]. Krystalle (aus Wasser).

Methyläther $C_{17}H_{20}O_6$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Cedron mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (ČEČELSKY, *M.* **20**, 785). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 298° (Zers.). Löslich in warmer Essigsäure, Benzol und verd. Laugen.

Acetat $C_{18}H_{20}O_7$ (?). *B.* Aus Cedron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 150° (Č., *M.* **20**, 786). — Prismen (aus Essigester). F: 260°. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{12}O$ (?) oder $(C_8H_{12}O)_2$ (?). *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen von Cedron mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (Č., *M.* **20**, 789). — Farbloser Sirup. Kp_{16}: 201—203°. Im Vakuum krystallinisch erstarrend. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und in verd. Kalilauge. Der Geruch erinnert an Cedernholz.

2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung des Trimethylphloroglucins mit HCl (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 264). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 120—121°; Kp_{20}: 196—198°; leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in siedendem Wasser (WEI., WEN.). — Bei Einw. von Brom in Eisessig entsteht 1.3.5-Tribrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 510). Liefert mit je 2 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid den Methyläther des 1.1.3.3.5-Pentamethylcyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (REISCH, *M.* **20**, 496). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung graugrün und fällt schließlich einen grauweißen Niederschlag (WEI., WEN.).

2.4-Dioxy-6-äthoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht bei energischer Behandlung des Trimethylphloroglucins, gelöst in absol. Alkohol, mit HCl (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 872). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 130°. — Verhält sich gegen Brom wie der Methyläther.

2.4.6-Triacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{15}H_{18}O_6 = (CH_3)_3C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 261). Aus 1.3.5-Tribrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6)

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist von HERZIG, WENZEL (*M.* **35**, 63) für Cedron die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ aufgestellt worden; das wasserfreie Kaliumsalz hat nach ihnen die Zusammensetzung $K_2C_{18}H_{18}O_6$.

durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 509). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (VON LANG, *Z. Kr.* **40**, 634; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 748). F: 162°; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol (WEI., WEN.).

Trimethylphloroglucin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Trimethylphlorogluoin-dikohlensäure-diäthylester $C_{15}H_{20}O_7 = (CH_3)_3C_6(OH)(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Trimethylphloroglucin und Chlorameisensäureäthylester in wäßr.-alkal. Lösung (WEI., WEN., *M.* **19**, 262). — Zähe Masse, die in der Kältemischung erhärtet. Kp_{14}: 230—232°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

14. ***2.1¹.3¹-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus p-Kresol und 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur (AUWERS, *B.* **40**, 2532; ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2540). — Krystalle (aus Essigester). F: 130,5° (korr.) (U., B.), 133—134° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, in der Wärme in Essigester, Wasser und Eisessig, schwer in Benzol, Äther, Ligroin (U., B.). — Gibt in Eisessig mit Bromwasserstoff 2¹.6¹-Dibrom-mesitol (S. 519) (A.). Verharzt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Abspaltung von Formaldehyd (U., B.). Gibt beim Erwärmen mit 30%iger Salpetersäure 2.6-Dinitro-p-kresol (S. 414—415) (U., B.). Liefert mit Dimethylsulfat und Natronlauge 1¹.3¹-Dioxy-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (U., B.). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. oder alkoh. Lösung eine starke blaue Färbung (A.). — $NaC_9H_{11}O_3$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin; färbt sich beim Liegen braun (U., B.).

1¹.3¹-Dioxy-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2.1¹.3¹-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol durch Dimethylsulfat und Natronlauge (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2541). — Nadeln (aus Wasser). F: 106,5°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, warmem Wasser, warmem Benzol. — Wird durch $Na_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure in der Wärme zum Methoxyuvitinaldehyd $(CH_3\cdot O)^2C_6H_2(CH_3)^5(CHO)_2^{1.3}$ oxydiert. Die Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung führt erst zur Methoxyuvitinsäure und weiter zur Methoxytrimesinsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CO_2H)_3$.

4.6-Dibrom-2-oxy-1¹.3¹-dimethoxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.5.2¹.6¹-Tetrabrom-mesitol (S. 521) mit Methylalkohol (AUWERS, *B.* **40**, 2533). — Nädelchen. F: 63—64°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln und in Laugen.

15. ***1¹.3¹.5¹-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, Mesicerin*** $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(CH_2\cdot OH)_3$. *B.* Beim Kochen von ω.ω'.ω''-Tribrom-mesitylen mit 40 Tln. Wasser und $PbCO_3$ (COLSON, *C. r.* **97**, 177; *A. ch.* [6] **6**, 95). — Sirup, der im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

5. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***1¹.1³.1⁴-Trioxy-1-butyl-benzol, α.γ.δ-Trioxy-α-phenyl-butan*** $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 14 g Allylphenylcarbinol (S. 576) und 10 g $KMnO_4$, gelöst in 1 Liter Wasser (FOURNIER, *Bl.* [3] **13**, 124). — Sirup. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Triacetat $C_{16}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Dickflüssig. Kp_{20}: 221—222° (F.).

2. ***1².1³.1²'-Trioxy-1-isobutyl-benzol, β-Benzyl-glycerin, α.β.γ-Trioxy-β-benzyl-propan*** $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)_2$.

1²-Oxy-1³.1²'-diäthoxy-1-isobutyl-benzol, β-Benzyl-glycerin-α.α'-diäthyläther $C_{14}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäureäthylester und Chlormethyl-äthyl-äther in Gegenwart von Magnesium und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 547; *Bl.* [4] **1**, 404). — Etwas ölige Flüssigkeit. Kp_{14}: 174°. $D_4^{16,5}$: 1,0091. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure α-Benzyl-acrolein (S., *A. ch.* [8] **9**, 571; *Bl.* [4] **1**, 416).

3. ***2.3.6-Trioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_3 = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

Phenyl-[3.6-dioxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-sulfon $C_{16}H_{18}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H(OH)_2(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Thymochinon mit einer wäßr. Lösung von Benzolsulfinsäure (HINSBERG, *B.* **28**, 1315). — Kryställchen (aus verd. Essigsäure). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

4. ***5.2¹.4¹-Trioxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H(CH_3)_2(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 40%igem Formaldehyd und 5%iger Natronlauge, neben anderen Produkten (AUWERS, *B.* **40**, 2536). — Prismen und Blättchen (aus Benzol). Beginnt bei 133° unter Zersetzung zu schmelzen, ist bei 138° klar geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

6. Trioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***1¹.1³.1⁴-Trioxy-1-[1¹-metho-butyl]-benzol, β.δ.ε-Trioxy-β-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Oxydation des Methyl-allyl-phenyl-carbinols (S. 581) mit einer 1%igen wäßr. Lösung von $KMnO_4$ (entsprechend 1 Atom Sauerstoff) (ARBUSOW, Ж. **33**, 42; *C.* **1901** I, 998). — Sirup. In Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich. — Mit Essigsäureanhydrid bei 100° scheinen das Tri- und Diacetat der Trioxyverbindung sowie das Diacetat eines ungesättigten Glykols zu entstehen.

2. ***2.1¹.1²-Trioxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol, β.γ-Dioxy-γ-[2-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

β.γ-Dioxy-γ-[2-methoxy-phenyl]-pentan $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man löst 17 g γ-[2-Methoxy-phenyl]-β-amylen in der 4-fachen Menge Chloroform, versetzt diese Lösung unter Kühlen mit einer Lösung von 16 g Brom in Chloroform, verdunstet das Chloroform an der Luft und kocht den Rückstand mit einer Lösung von 37,8 g $Ba(OH)_2$ in der 20-fachen Menge Wasser (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 355). — Nahezu farblose Flüssigkeit. D_0^0: 1,169; D_{15}^{15}: 1,126. n_D^{17}: 1,54631. Riecht terpentinartig.

3. ***2.1¹.1³-Trioxy-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-oxy-phenyl]-propan*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-methoxy-phenyl]-propan $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Isobuttersäure bei der Einw. von alkoh. Kali auf 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. 2-Methoxy-benzaldehyd (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1104). — Flüssig. Kp_{16}: 182—190°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht analog dem α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-methoxy-phenyl]-propan (s. o.) (H., K., *M.* **21**, 1104), ferner durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ mit Aluminiumamalgam (H., K., *M.* **21**, 1109). — Kp_{14}: 198°; Kp_{16}: 203—205°.

α.γ-Diacetoxy-β.β-dimethyl-α-[2-methoxy-phenyl]-propan $C_{16}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-methoxy-phenyl]-propan mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H., K., *M.* **21**, 1105). — Öl. Kp_{18}: 187°.

α.γ-Diacetoxy-β.β-dimethyl-α-[2-äthoxy-phenyl]-propan $C_{17}H_{24}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[2-äthoxy-phenyl]-propan mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H., K., *M.* **21**, 1105). — Öl. Kp_{17}: 192—193°.

4. ***3.1¹.1³-Trioxy-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[3-oxy-phenyl]-propan*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[3-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Isobuttersäure bei der Einw. von alkoh. Kali auf 1 Mol.-Gew. 3-Äthoxy-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (SUBAK, *M.* **24**, 171). Durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (S., *M.* **24**, 170). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{19}: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser.

α.γ-Diacetoxy-β.β-dimethyl-α-[3-äthoxy-phenyl]-propan $C_{17}H_{24}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[3-äthoxy-phenyl]-propan (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei 160° (SUBAK, *M.* **24**, 172). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 202°.

5. ***4.1¹.1³-Trioxy-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-α-[4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Isobuttersäure bei der Einw. von alkoh. Kali auf 1 Mol.-Gew. p-Äthoxy-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (HILDES-

HEIMER, *M.* **22**, 502). Durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ mit Natriumamalgam (H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. Kp_{24}: 220° bis 222°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

α.γ-Diacetoxy-β.β-dimethyl-α-[4-äthoxy-phenyl]-propan $C_{17}H_{24}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 70° (H., *M.* **22**, 503).

7. Trioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_3$.

1. ***1¹.1³.1⁴-Trioxy-1-[1¹-ätho-butyl]-benzol, γ.ε.ζ-Trioxy-γ-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Äthyl-allyl-phenyl-carbinol (S. 583) durch 1%ige $KMnO_4$-Lösung (BOGORODSKI, LJUBARSKI, Ж. **30**, 148; *J. pr.* [2] **57**, 46). — Dicker Sirup. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid scheint neben dem Triacetat der Trioxyverbindung das Diacetat eines ungesättigten Glykols zu entstehen.

2. ***4¹.4³.4⁴-Trioxy-1-methyl-4-[4¹-metho-butyl]-benzol, β.δ.ε-Trioxy-β-p-tolyl-pentan*** $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-allyl-p-tolyl-carbinol (S. 583) mit $KMnO_4$ in Wasser unter Kühlung (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **40**, 1689; *C.* **1909** I, 846). — Krystalle. Schmilzt bei 101—103° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Äther, schwer in Benzol, Petroläther.

3. ***2.4.6-Trioxy-1.3.5-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triäthyl-phloroglucin*** $C_{12}H_{18}O_3 = (C_2H_5)_3C_6(OH)_3$. *B.* Man erhitzt 43 g Butyrylchlorid und 20 g $AlCl_3$ einige Stunden auf 60° und zersetzt das Produkt mit Wasser (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 263; *Bl.* [3] **11**, 710). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 107°; Kp_{15}: 216°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien (C.). Reagiert sauer; löslich in Alkalien (C.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 25%iger Kalilauge auf 160° unter Bildung von Butyron und Buttersäure (C.). Physiologisches Verhalten: FRÄNKEL, *A. Pth.* **1908** Spl., 185.

8. Di-tert.-butyl-pyrogallol $C_{14}H_{22}O_3 = [(CH_3)_3C]_2C_6H(OH)_3$.

B. Aus Pyrogallol und tert. Butylchlorid mit Eisenchlorid in der Wärme (RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2428). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Triacetat $C_{20}H_{28}O_6 = [(CH_3)_3C]_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (R., *B.* **32**, 2429).

9. Barringtogenitin $C_{15}H_{24}O_3 = C_{15}H_{21}(OH)_3$ (?) s. Syst. No. 4865.

10. Di-tert.-amyl-pyrogallol $C_{16}H_{26}O_3 = [C_2H_5\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H(OH)_3$.

B. Bei 5—6-tägigem Stehen einer unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure und dann mit käuflichem Amylen (Bd. I, S. 214) versetzten Lösung von Pyrogallol in Eisessig (KOENIGS, MAI, *B.* **25**, 2656; vgl. K., CARL, *B.* **24**, 3894). — Lange Nadeln (aus Petroläther). F: 90°; sehr leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; leicht löslich in Natronlauge (K., M.).

Triacetat $C_{22}H_{32}O_6 = ([C_2H_5\cdot C(CH_3)_2]_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (K., M.).

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-oxyhydrochinon*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.5-Trimethoxy-1-propenyl-benzol, Asaron $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. GATTERMANN, EGGERS, *B.* **32**, 290. — *V.* Im äther. Öl von Asarum arifolium (MILLER, *Ar.* **240**, 384). In der Wurzel von Asarum europaeum (Haselwurz) (GRAEGER, bei BLANCHET, SELL, *A.* **6**, 297), ferner in den Blattstielen und Blättern, am reichlichsten

im Rhizom, und zwar in den Ölzellen der Rinde und des Markes, sowie in den Zellen der Epidermis, Hypodermis und des Bastes (BRISSEMORET, COMBES, *C.* **1907** I, 130). Im Maticoöl (Öl aus den Blättern von Piper angustifolium) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1999**, S. 37; *C.* **1993** II, 985; THOMS, *C.* **1904** II, 1125). Im Rhizom von Acorus Calamus (BRI., Co.), und dem durch Wasserdampfdestillation daraus gewonnenen Calmus-Öl (THOMS, BECKSTROEM, *B.* **34**, 1022; **35**, 3190). — *B.* Durch Destillieren von Paraasaron (s. u.) im Vakuum, neben anderen Produkten (THOMS, BECK., *B.* **35**, 3193). Durch 7-stdg. Erhitzen von Asarylaldehyd (Syst. No. 798) mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im geschlossenen Rohr auf 150°, neben 2.4.5-Trimethoxy-α-methyl-zimtsäure (GATT., EGGERS, *B.* **32**, 290). — *Darst.* Man destilliert die Wurzel von Asarum europaeum mit Wasser (SCHMIDT, *A.* **53**, 156; RIZZA, BUTLEROW, Ж. **19**, 564). — Nadeln und Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SCHMIDT; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 575). F: 59° (RI., BU., *B.* **17**, 1159), 61° (POLECK, *B.* 17, 1416; GATT., EGGERS), 67° (WILL, *B.* **21**, 615). Kp: 296°; destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (RI., BU., *B.* **17**, 1159). D^{11}: 1,091 (EIJKMAN, *B.* **23**, 862); D^{18}: 1,165 (RI., BU., *B.* 17, 1160). Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CCl_4, Essigsäure (RI., BU., *B.* **17**, 1160), Petroläther und Chloroform (POLECK). 100 Tle. 60%iger Alkohol lösen bei 18° ca. 7 Tle., bei 50° ca. 165 Tle. Asaron (RI., BU., Ж. **19**, 567). Refraktion: EIJKMAN, *B.* **23**, 861. Molekulare Verbrennungswärme des festen Asarons bei konstantem Vol.: 1575,2 Cal., bei konstantem Druck: 1576,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415). — Asaron wird durch konz. Arsensäure- oder Phosphorsäurelösung zu Paraasaron polymerisiert (THOMS, BECK., *B.* **35**, 3193). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in seine äther. Lösung polymerisiert sich Asaron zu Diasaron (s. u.) (SZÉKI, *B.* **39**, 2423). Bei Einw. von Isoamylnitrit und Salzsäure auf Asaron in absol. Alkohol entsteht das salzsaure Salz des 2.4.5-Trimethoxy-benzaldoxims (Syst. No. 798) (FABINYI, *Ph. Ch.* **12**, 565). Asaron wird von konz. Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure angegriffen (SCHMIDT; vgl. POLECK). Bei der Oxydation des Asarons in Eisessig mit $K_2Cr_2O_7$ in der Wärme wurde Asarylaldehyd erhalten (RI., BU., Ж. **19**, 2; *B.* **20** Ref., 222). Die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Asarylaldehyd und Asaronsäure (Syst. No. 1135) (RI., BU., Ж. **19**, 3; *B.* **20** Ref., 223; vgl. auch POLECK; THOMS, BECK., *B.* **35**, 3190; BECK., *Ar.* **242**, 99). Asaron liefert mit Jod und HgO in Alkohol α-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-propionaldehyd (SZÉKI, *B.* **39**, 2421). Bei Einw. von Mercuriacetatlösung auf eine Benzollösung des Asarons entsteht Methyl-[2.4.5-trimethoxy-benzyl]-keton (Syst. No. 798) (CIRELLI, BALBIANO, *G.* **39** I, 283; BA., Privatmitt.; vgl. BA., *R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 94). Geht bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Dihydroasaron (S. 1119) über (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [4] **9** II, 94; *B.* **23**, 2294; KLAGES, *B.* **32**, 1440; SZÉKI, *B.* **39**, 2419). Verhalten beim Glühen mit Zinkstaub: POLECK. Einw. von Chlor auf Asaron: SCHMIDT. Bei der Einw. von Brom auf Asaron in CCl_4 (RI., BU., Ж. **16**, 567; *B.* **17**, 1160) oder in CS_2 (SZÉKI, *B.* **39**, 2420) entsteht Asarondibromid. Einw. von salpetriger Säure: ANGELO, *B.* **24**, 3996; *G.* **22** II, 334.

Verbindung von Asaron mit Pikrinsäure $C_{12}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Braunschwarze Nadeln. F: 81—82° (BRUNI, TORNANI, *R. A. L.* [5] **13** II, 186; *G.* **34** II, 478).

Diasaron $C_{24}H_{32}O_6$, vielleicht $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH-CH\cdot CH_3\\ |\quad\quad |\\ (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH-CH\cdot CH_3\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH-CH\cdot CH_3\\ |\quad\quad |\\ CH_3\cdot CH-CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl in eine Lösung von Asaron in Äther (SZÉKI, *B.* **39**, 2423). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Addiert kein Brom.

Paraasaron $C_{36}H_{48}O_9 = (C_{12}H_{16}O_3)_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Arsensäure- oder Phosphorsäurelösung auf Asaronlösungen (THOMS, BECKSTROEM, *B.* **35**, 3192). — Prismen. Wird bei 173° glasartig und schmilzt bei 203°. Destilliert unter 16 mm Druck zwischen 175° und 225° und geht dabei teilweise in Asaron über. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig.

2. ***3.4.5-Trioxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-pyrogallol*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5-Trimethoxy-1-propenyl-benzol, Isoelemicin $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Elemicin (S. 1131) durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge, sowie durch Destillation über Natrium (SEMMLER, *B.* **41**, 1920, 2186). — Kp_{10}: 153—156°; D^{20}: 1,073; n_D: 1,54679 (S., *B.* **41**, 2186). Isoelemicin liefert beim Behandeln mit Ozon in Benzol und wenig Wasser 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (S., *B.* **41**, 1920). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung wurde Trimethyläthergallussäure erhalten (S., *B.* **41**, 1771, 1919). Bei der Einw. von Brom in CCl_4 auf eine Lösung von Isoelemicin in CCl_4 erhält man α.β-Dibrom-α-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan (S., *B.* **41**, 2186).

3. ***3.4.1[1]-Trioxy-1-propenyl-benzol, α-Oxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3-Methoxy-4.1[1]-diäthoxy-1-propenyl-benzol $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, POND, *B.* **28**, 2718; HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 680). — *B.* Beim Kochen von Isoeugenoläthyläther-dibromid mit Alkohol und überschüssigem Natriumäthylat (HELL, POR., *B.* **28**, 2091). — Öl. Kp_{16}: 177,5°; D^{20}: 1,039 (HELL, POR., *B.* **28**, 2091). – Zerfällt mit verd. Säuren rasch in Alkohol und Äthyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-keton (Syst. No. 775) (HELL, POR., *B.* **28**, 2091).

4. ***3.4.1[3]-Trioxy-1-propenyl-benzol, γ-Oxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.1[3]-Dioxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Coniferin (Syst. No. 4776) zerfällt bei der Einw. von Emulsin in Glykose und Coniferylalkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 611). Findet sich in geringer Menge in manchen Branntweinen aus Rübenmelasse (BAUER, *Ch. Z.* **12**, 151; KARCZ, *Ch. Z.* **12**, 629). — *Darst.* Man übergießt 50 g Coniferin mit der 10-fachen Menge Wasser, setzt 0,2—0,3 g trockenes Emulsin hinzu und läßt 6—8 Tage bei 25—36° stehen; der gebildete Coniferylalkohol wird durch Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft (T., H.). — Prismen. F: 73—74° (T., H.; T., *B.* **8**, 1130). Leicht löslich in Äther, etwas weniger in Alkohol, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien (T., H.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319. — Wird durch verd. Säuren sofort in ein amorphes Polymerisationsprodukt übergeführt (T., H.). Coniferylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin und Acetaldehyd (T., H.). Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protocatechusäure (T., H.) und Essigsäure (T., *B.* **8**, 1134). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150—160° entstehen CH_3I, C_2H_5I und ein jodhaltiges Harz (T., H.; T., *B.* **11**, 672). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Coniferylalkohol entstehen geringe Mengen eines eugenolartig riechenden Öles (T., *B.* **8**, 1135; **9**, 418). Coniferylalkohol bildet mit den Alkalien krystallisierte Verbindungen; aus einer alkoh. Lösung wird durch Bleiacetat und NH_3 das Bleisalz in weißen Flocken gefällt (T., *B.* **8**, 1132).

5. ***3.4.5-Trioxy-1-allyl-benzol, 5-Allyl-pyrogallol*** $C_9H_{10}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5-Trimethoxy-1-allyl-benzol, Elemicin $C_{12}H_{16}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *V.* In den hochsiedenden Anteilen des Elemiöls (SEMMLER, *B.* **41**, 1918, 2185). — Kp_{10}: 144° bis 147°; D^{20}: 1,063; n_D: 1,52848 (S., *B.* **41**, 2185). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder bei der Destillation über Natrium Isoelemicin (S. 1130) (S., *B.* **41**, 1920, 2186). Elemicin gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Trimethyläthergallussäure (S., *B.* **41**, 1919). Bei der Oxydation mit Ozon in Benzol und etwas Wasser entsteht 3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure neben wenig 3.4.5-Trimethoxy-phenylacetaldehyd (S., *B.* **41**, 1919). Elemicin liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol (S., *B.* **41**, 2556).

2. 5.6.1[1]-Trioxy-1-methyl-3-allyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot OH)(OH)_2$.

6.1[1]-Dioxy-5-methoxy-1-methyl-3-allyl-benzol, Eugenotinalkohol $C_{11}H_{14}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Eugenol (S. 961—963) und Formaldehyd in verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 85588; *Frdl.* **4**, 96; MANASSE, *B.* **35**, 3845). — Nadeln (aus Äther durch Petroläther). F: 37° (B. & Co.), 37—38° (M.), 39° (COHN, *C.* **1898** I, 397). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (B. & Co.). — Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine bläulich grüne, in alkoh. Lösung eine smaragdgrüne (M.) oder blaue (B. & Co.) Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot (B. & Co.). — Natriumsalz. Farblose Blätter. F: 160°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Säuren; schmeckt schwach bitter (COHN). Dient unter dem Namen Eugenoform als Antisepticum.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{27}H_{46}O_3$.

1. ***Dehydrositostantriol*** $C_{27}H_{46}O_3 = C_{27}H_{43}(OH)_3$ s. bei Sitosterin, Syst. No. 4729b.

2. ***Dehydrocholestantriol*** $C_{27}H_{46}O_3 = C_{27}H_{43}(OH)_3$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

3. ***Verbindung*** $C_{27}H_{46}O_3 = C_{27}H_{43}(OH)_3$, aus Cholesterin und Wasserstoffsuperoxyd erhalten, s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***1.2.3-Trioxy-naphthalin, Naphthopyrogallol*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* 5 g 4.4-Dichlor-1.2.3-triketo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 698) werden in wenig warmem Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit einigen ccm konz. Salzsäure und überschüssiger konz. $SnCl_2$-Lösung versetzt; die sich ausscheidenden Krystalle werden mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig gewaschen, in absol. Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 17). Man kocht Isonaphthazarin (Syst. No. 801) 3 Stdn. mit 3 Tln. Zink, 20 Tln. verd. Salzsäure und etwas Alkohol unter Rückfluß (Z., OSSENBECK, *A.* **307**, 13). — Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen über 250° (Z., N.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Eisessig; die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen (Z., N.). Die anfangs farblose alkal. Lösung wird nach einiger Zeit dunkelkirschrot und gibt dann mit Salzsäure einen bräunlichgelben krystallinischen Niederschlag (Z., N.; Z., O., *A.* **307**, 3).

Triacetat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Naphthopyrogallol mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 19; Z., OSSENBECK, *A.* **307**, 19). — Prismen oder Tafeln (aus heißem Eisessig). F: 250—255°; leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol (Z., N.).

2. ***1.2.4-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 324). Das Triacetat entsteht, wenn man α- oder β-Naphthochinon mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder Schwefelsäure bei 40—60° behandelt; man verseift durch Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure im CO_2-Strome (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 345; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 154° (T., W.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Äther und Alkohol, sehr wenig in Benzol (T., W.). — 1.2.4-Trioxy-naphthalin wirkt stark reduzierend; es absorbiert in alkal. Lösung lebhaft Sauerstoff und geht dabei in Oxynaphthochinon über (G., L.). Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft dunkel und scheidet bei längerem Stehen Oxynaphthochinon ab (T., W.).

1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin $C_{20}H_{14}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthochinon und α-Naphthol beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566; F., B., D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). — Nädelchen. F: 240—245°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. Bräunt sich leicht an der Luft. — Löslich in Natronlauge mit schwach grüner Farbe.

1.2-Dioxy-4-α-naphthoxy-naphthalin $C_{20}H_{14}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthochinon und α-Naphthol beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (B., F., *B.* **30**, 2567; F., B.. D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). — Schwärzt sich gegen 140° und zersetzt sich bei 220°. — Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft grün.

1.2-Dioxy-4-[3-oxy-phenoxy]-naphthalin $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthochinon und Resorcin beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure (B., F., *B.* **30**, 2567; F., B., D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). — F: 236° bis 240°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Die Lösung in konz. Natronlauge ist zunächst rosa, später blaugrün gefärbt. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 169° bis 170°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in verd. Natronlauge.

1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von α-Naphthochinon und Pyrogallol in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (B., F., *B.* **30**, 1464, 2565; F., B., D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 240—246° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Ligroin und Chloroform. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft gelblichgrün und später schmutzigbraun.

1.2-Dioxy-4-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphthochinon und Pyrogallol beim Erwärmen mit Eisessig und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure (B., F., *B.* **30**, 2567; F., B., D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). — F: 242° bis 245°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. — Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft bläulich rosarot, dann braun.

Bis-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-äther (?) $C_{20}H_{14}O_5 = [C_{10}H_5(OH)_2]_2O$ (?). *B.* Bei der Einw. von SO_2 auf Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?) (Syst. No. 778) (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2201). — Dunkelblaues amorphes Pulver. Sintert schon unter 100°, schmilzt bei 133°. Löslich mit tiefroter Farbe in Alkohol und Äther, schwieriger in Eisessig, Aceton

und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Löslich mit gelbgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure.

4-α-Naphthoxy-1.2-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{18}O_5 = C_{10}H_5(O\cdot C_{10}H_7)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Schmilzt gegen 220°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in verd. Natronlauge (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2567).

2-α-Naphthoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{18}O_5 = C_{10}H_5(O\cdot C_{10}H_7)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566). — Krystalle (aus Eisessig). Erweicht gegen 240°, schmilzt aber noch nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester.

4-[3-Acetoxy-phenoxy]-1.2-diacetoxy-naphthalin $C_{22}H_{18}O_7 = C_{10}H_5(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Schmilzt bei 169—170°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in verd. Natronlauge (B., F., *B.* **30**, 2567).

4-[2.3-Diacetoxy-phenoxy]-1.2-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{20}O_9 = C_{10}H_5[O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2](O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-4-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat beim Kochen (B., F., *B.* **30**, 2567). — Krystalle (aus Eisessig). F: 184—188°. Leicht löslich in Eisessig und Essigester, sehr wenig in Alkohol.

2-[2.3-Diacetoxy-phenoxy]-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{20}O_9 = C_{10}H_5[O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2](O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat beim Kochen (B., F., *B.* **30**, 2565). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 165—170°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester.

Bis-[3.4-diacetoxy-naphthyl-(1)]-äther (?) $C_{28}H_{22}O_9 = [C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2O$ (?). Weiße Flocken. F: 164—165°; färbt sich nicht an der Luft (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2201).

1.2.4-Triacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus α- oder β-Naphthochinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure bei 30—40° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 345; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). Beim Eintragen von α- oder β-Naphthochinon in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von $ZnCl_2$ in Essigsäureanhydrid (T., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (T., W.), 135° (B. & Co.).

3-Jod-2-methoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{15}H_{13}O_5I = C_{10}H_4I(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man reduziert 3-Jod-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) in alkoh. Lösung mit $SnCl_2$ und Salzsäure, fällt das 3-Jod-1.4-dioxy-2-methoxy-naphthalin mit Wasser aus und erwärmt mit trocknem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 347). — Prismen (aus Alkohol). F: 162—163°.

Phenyl-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon $C_{16}H_{12}O_4S = (HO)_2C_{10}H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von β-Naphthochinon mit wäßr. Benzolsulfinsäurelösung (HINSBERG, *B.* **28**, 1316). — Prismen (aus Essigsäure). F: ca. 185° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser. — Die Alkalisalze sind leicht mit gelber Farbe löslich; die Lösungen geben mit $FeCl_3$ grünschwarze Fällungen.

Thioschwefelsäure-S-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-ester, [3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-thioschwefelsäure $C_{10}H_8O_5S_2 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Natriumthiosulfat auf β-Naphthochinon in wäßr.-essigsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 71314; *Frdl.* **3**, 504). — **Natriumsalz.** Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $KC_{10}H_7O_5S_2$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

3. ***1.3.6-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* Aus der 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) bei der Alkalischmelze unterhalb 270° (KALLE & Co., D. R. P. 112176; *C.* **1900** II, 700). — *Darst.* Man übergießt 80 g Ätznatron mit einer konz. Lösung von 25 g 1.6-dioxy-naphthalin-3-sulfonsaurem Natrium und erhitzt etwa 3 Stdn. auf 250°; die Schmelze wird in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und rasch filtriert; aus dem Filtrat krystallisiert dann das Salzsäure-Additionsprodukt (s. u.) aus, das durch Wasser zerlegt wird (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3950). — Würfelartige Krystalle (aus Wasser). F: 95° (K. & Co.; M., H.). Ist bei höherer Temperatur flüchtig (M., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton; sehr wenig löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform (K. & Co.; M., H.). — Die anfangs farblose Lösung in Natronlauge färbt sich bald rot und fluoresziert dann, besonders nach Zusatz von Alkohol, blau (M., H.); $FeCl_3$ fällt auch aus ziemlich verdünnten wäßr. oder alkoh. Lösungen einen gelbbraunen, in Gegenwart von Mineralsäuren mehr olivfarbigen Niederschlag (M., H.). — Beim Kochen von rohem 1.3.6-Trioxy-naphthalin mit Wasser und Tierkohle wurde eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ oder $C_{20}H_{14}O_6$ (S. 1207) erhalten (K. & Co.; M., H.). Beim anhaltenden Verschmelzen des 1.3.6-Trioxy-naphthalins mit Alkalien entsteht m-Kresol (K. & Co.). 1.3.6-Trioxy-naphthalin gibt mit Wasser und Salzsäure unbeständige Additionsprodukte (M., H.). Das

Produkt, das aus dem 1.3.6-Trioxy-naphthalin mit konz. Salzsäure erhalten wird, bildet rotgelbe Nädelchen, die bei ca. 190° unter Zersetzung schmelzen; es ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Benzol und zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig beim Erhitzen auf 100°, sowie in Berührung mit Wasser (M., H.). 1.3.6-Trioxy-naphthalin gibt mit Benzoldiazoniumchlorid einen roten Farbstoff (K. & Co.; M., H.).

1.3.6-Triacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 1.3.6-Trioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3952). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 112—113°. — Wird von siedendem Alkali unter Bildung einer blau fluorescierenden Flüssigkeit zersetzt.

4. ***1.3.x-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit 3—4 Tln. Kali auf 280—300° (ARMSTRONG, WYNNE, *P. Ch. S.* Nr. 86; *B.* **24** Ref., 718). — Schuppen (aus Wasser). F: 120—121°. Sublimiert in Schuppen. Äußerst löslich in Äther, Aceton, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

5. ***1.4.5-Trioxy-naphthalin, α-Hydrojuglon*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *V.* In allen grünen Teilen des Walnußbaumes (Juglans regia), neben wenig β-Hydrojuglon (s. u.); die Schalen der reifen Nüsse enthalten kein freies α- oder β-Hydrojuglon (MYLIUS, *B.* **17**, 2412). — *B.* Aus β-Hydrojuglon durch Kochen mit verd. Salzsäure (M., *B.* **18**, 2570). Bei der Reduktion von Juglon (Syst. No. 778) (M., *B.* **17**, 2413). — *Darst.* Die Schalen unreifer Walnüsse werden mit salzsäurehaltigem Wasser und etwas $SnCl_2$ ausgelaugt, der wäßr. Auszug mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdunstet. Den Rückstand kocht man mit zinnchlorürhaltigem Wasser aus, schüttelt die wäßr. Lösung mit Äther, verdunstet die äther. Lösung und behandelt den Rückstand mit Chloroform; hierdurch wird β-Hydrojuglon gelöst, während α-Hydrojuglon ungelöst bleibt (M., *B.* **18**, 2567). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 168—170° (M., *B.* **18**, 2568). Löslich in 200 Tln. Wasser von 25°, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroläther (M., *B.* **18**, 2568). Löst sich in Alkalien in einer Wasserstoffatmosphäre mit intensiv gelber Farbe, die an der Luft schnell in Violett übergeht (M., *B.* **17**, 2412; **18**, 2568). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in β-Hydrojuglon über (M., *B.* **18**, 2569). Säureanhydride wandeln α-Hydrojuglon in β-Hydrojuglon um; es entstehen Ester des β-Hydrojuglons (M., *B.* **18**, 2570). Wird durch Brom oder Eisenchlorid in Juglon übergeführt (M., *B.* **17**, 2412; **18**, 463). Beim Schmelzen mit Kali entstehen m-Oxy-benzoesäure, Salicylsäure, Phenol und Brenzcatechin (M., *B.* **17**, 2413; **18**, 475). Mit Dimethylamin entsteht an der Luft Dimethylaminojuglon (Syst. No. 1878) (M., *B.* **18**, 465). — α-Hydrojuglon ist giftig (M., *B.* **18**, 2569).

6. ***1.6.7-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *B.* Aus 1.6.7-Trioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1569) durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren (CASSELLA & Co., D. R. P. 110618, 112098; *Frdl.* **5**, 520, 935; *C.* **1900** II, 303, 650). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 175° (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 530; *C.* **1902** I, 934), 177° (F., *Frdl.* **5**, 935). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, kaum in Benzol, Chloroform; $FeCl_3$ gibt intensive Blaufärbung (C. & Co.; F., S.). — Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D. R. P. 110618, 110904, 112098; *C.* **1900** II, 303, 547, 650.

Trimethyläther $C_{13}H_{14}O_3 = C_{10}H_5(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 1.6.7-Trioxy-naphthalin und Dimethylsulfat in alkal.-alkoh. Lösung in der Wärme (F., S., *M.* **23**, 531). — Prismen (aus Ligroin). F: 127—128°. Entwickelt beim Erwärmen einen an Nelken und Thymol erinnernden Geruch.

Triacetat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 1.6.7-Trioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (C. & Co., D. R. P. 112098; *Frdl.* **5**, 935; *C.* **1900** II, 650; F., S., *M.* **23**, 530). — Grünliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

7. ***x.x.x-Trioxy-naphthalin (?), β-Hydrojuglon*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$ (?)[1]. *V.* Findet sich in viel kleinerer Menge als das α-Hydrojuglon in den grünen Teilen des Walnußbaumes (MYLIUS, *B.* **17**, 2412; **18**, 2569). — *B.* Durch Erhitzen von α-Hydrojuglon über seinen Schmelzpunkt (MYLIUS, *B.* **18**, 2569). — Sechsseitige Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°; flüchtig mit Wasserdampf; löslich in 900—1000 Tln. Wasser von 25°, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol (M., *B.* **18**, 2569). β-Hydrojuglonlösungen werden durch Eisenchlorid tief rot (M., *B.* **18**, 2570). — β-Hydro-

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist eine Arbeit von WILLSTÄTTER, WHEELER (*B.* **47**, 2796) erschienen, in der nachgewiesen wird, daß das β-Hydrojuglon eine Monoketoform des 1.4.5-Trioxy-naphthalins darstellt (vgl. auch K. H. MEYER, SANDER, *A.* **420**, 117; WOROSHTZOW, *C.* **1922** III, 548).

juglon wandelt sich bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure in α-Hydrojuglon um (M., *B.* **18**, 2570). Beim Kochen einer alkoh. β-Hydrojuglonlösung mit saurer Eisenchloridlösung erhält man Juglon (M., *B.* **18**, 2571). Verhalten gegen Bromwasser: M., *B.* **18**, 2570. Verhält sich gegen Kali wie α-Hydrojuglon (M., *B.* **17**, 2413).

Triacetat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von α- oder β-Hydrojuglon mit Essigsäureanhydrid (MYLIUS, *B.* **18**, 2569). — Prismen (aus Alkohol). F: 129° bis 130°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Wasser. — Wird von Alkalilaugen oder von starker Schwefelsäure in Essigsäure und β-Hydrojuglon gespalten.

2. 3.5.8-Trioxy-1-methyl-naphthalin $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_4(OH)_3$.

2.4-Dibrom-3.5.8-triacetoxy-1-methyl-naphthalin[1] $C_{17}H_{14}O_6Br_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_2Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Man reduziert β-Bromcarmin (Syst. No. 801) in Natronlauge mit Zinkstaub auf dem Wasserbade und kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2669). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 206°.

3. Derivat einer Trioxy-Verbindung $C_{12}H_{12}O_5 = C_{12}H_9(OH)_3$ von unbekannter Konstitution.

Monomethyläther, Yangonol $C_{13}H_{14}O_5 = C_{12}H_9(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ s. bei Yangonin, Syst. No. 4865.

4. Gentiol $C_{30}H_{48}O_3 = C_{30}H_{45}(OH)_3$ (?) s. Syst. No. 4865.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Über zwei isomere **Trioxydiphenyle (?)** $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (?) s. bei Fluorensulfonsäure, Syst. No. 1528.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_3$.

1. ***2.4.6-Trioxy-diphenylmethan, 2.4.6-Trioxy-ditan, 2-Benzyl-phloroglucin*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

Trimethyläther $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon (Syst. No. 802) oder 2.4.6-Trimethoxy-benzhydrol (S. 1167) mit Natrium und Alkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 722). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 91—93°.

2. ***2.5.4'-Trioxy-diphenylmethan, 2.5.4'-Trioxy-ditan, 2-[4-Oxy-benzyl]-hydrochinon*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dioxy-4'-methoxy-ditan, 2-Anisyl-hydrochinon $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von Anisaldehyd und Cyclohexandion-(1.4) in Äther durch HCl (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3487). — F: 126°. Kp_{16}: 271°.

3. ***2.4'.α-Trioxy-diphenylmethan, 2.4'.α-Trioxy-ditan, [2-Oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 2.4'-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von 2.4'-Dioxy-benzophenon (Syst. No. 779) mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* **5**, 88). — Amorphes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen mit wenig siedendem Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure tief violettblau gefärbt.

4. ***3.4.α-Trioxy-diphenylmethan, 3.4.α-Trioxy-ditan, Phenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-3.4-dimethoxy-ditan, 3.4-Dimethoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dimethoxy-benzophenon (Syst. No. 779) mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4029; vgl. v. K., LAMPE,

---

[1]) Diese Konstitution wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von ROHDE, DORFMÜLLER (*B.* **43**, 1366) der von v. MILLER, ROHDE (*B.* **26**, 2669) als Dibrom-tetraacetoxy-methyl-naphthalin beschriebenen Verbindung erteilt.

B. **36**, 4015). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 99°. In konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich. — Kalte Chromsäurelösung oxydiert zu 3.4-Dimethoxy-benzophenon.

5. ***4.4'.α-Trioxy-diphenylmethan, 4.4'.α-Trioxy-ditan, Bis-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C_6H_4·OH. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution hat, s. S. 1183, Zeile 1 v. o.

α-Oxy-4.4'-dimethoxy-ditan, 4.4'-Dimethoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3$ = $(CH_3·O·C_6H_4)_2$CH·OH. *B*. Durch Reduktion von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B*. **36**, 655). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 72°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Färbt sich mit konz. Salzsäure rot.

4.4'-Dimethoxy-α-acetoxy-ditan, [4.4'-Dimethoxy-benzhydryl]-acetat $C_{17}H_{18}O_4$ = $(CH_3·O·C_6H_4)_2$CH·O·CO·CH_3. *B*. Durch Erhitzen von α-Oxy-4.4'-dimethoxy-ditan mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B*. **36**, 655). — Krystalle (aus Chloroform-Ligroin). F: 83,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α-trioxy-ditan, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzhydrol $C_{13}H_8O_3Cl_4$ = $(HO·C_6H_2Cl_2)_2$CH·OH. *B*. Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzophenon mit Natriumamalgam und Wasser (ZINCKE, BIRSCHEL, *A*. **362**, 231). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 179° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. — Liefert in Eisessig beim Sättigen mit HCl 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (S. 995—996).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan, Methyl-[3.5.3'.5'-tetrachlor-4.4'-dioxy-benzhydryl]-äther $C_{14}H_{10}O_3Cl_4$ = $(HO·C_6H_2Cl_2)_2$CH·O·CH_3. *B*. Aus 3.5.3'5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-ditan beim Lösen in Methylalkohol (Z., B., *A*. **362**, 236). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 142°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, weniger in Benzol.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α-acetoxy-ditan, [3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzhydryl]-acetat $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ = $(HO·C_6H_2Cl_2)_2$CH(O·CO·CH_3). *B*. Aus 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-ditan in heißem Eisessig mit krystallinischem Natriumacetat (Z., B., *A*. **362**, 237). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 171° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-α-methoxy-4.4'-diacetoxy-ditan, Methyl-[3.5.3'.5'-tetrachlor-4.4'-diacetoxy-benzhydryl]-äther $C_{18}H_{14}O_5Cl_4$ = $(CH_3·CO·O·C_6H_2Cl_2)_2$CH(O·CH_3). *B*. Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A*. **362**, 236). — Prismen oder Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 155°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Methylalkohol.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α-triacetoxy-ditan, [3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-diacetoxy-benzhydryl]-acetat $C_{19}H_{14}O_6Cl_4$ = $(CH_3·CO·O·C_6H_2Cl_2)_2$CH·O·CO·CH_3. *B*. Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α-trioxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A*. **362**, 232). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 123—124°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α-trioxy-ditan, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzhydrol $C_{13}H_8O_3Br_4$ = $(HO·C_6H_2Br_2)_2$CH·OH. *B*. Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon mit Zinkstaub und Eisessig (Z., B., *A*. **362**, 230). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol oder verd. Eisessig). F: 173—174° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin. — Liefert mit konz. Schwefelsäure 3.5-Dibrom-1-[3.5-dibrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752). Mit Brom oder Bromkalk erhält man 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon. Beim Sättigen der Eisessiglösung mit HBr entsteht 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-ditan.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan, Methyl-[3.5.3'.5'-tetrabrom-4.4'-dioxy-benzhydryl]-äther $C_{14}H_{10}O_3Br_4$ = $(HO·C_6H_2Br_2)_2$CH·O·CH_3. *B*. Aus 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-ditan beim Lösen in Methylalkohol (Z., B., *A*. **362**, 241). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, weniger in Benzol.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'.α-trioxy-ditan, 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydrol $C_{13}H_6O_3Br_6$ = $(HO·C_6HBr_3)_2$CH·OH. *B*. Aus 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan oder aus 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. No. 752) und wäßr. Aceton (ZINCKE, KRÜGENER, *A*. **330**, 75). — Tafeln vom Schmelzpunkt 250° (Zers.) oder Nadeln vom Schmelzpunkt 247°; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Eisessig, Chloroform, Benzol (Z., K.). — In konz. Schwefelsäure rotviolett löslich unter Rückbildung von 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Z., K.). Desinfizierende Wirkung: BECHHOLD, EHRLICH, *H*. **47**, 186, 199.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan, Methyl-[2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydryl]-äther $C_{14}H_8O_3Br_6$ = $(HO·C_6HBr_3)_2$CH·O·CH_3. *B*. Aus

2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan beim Erwärmen mit Methylalkohol (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 77). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 179° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Benzol.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-äthoxy-ditan, Äthyl-[2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydryl]-äther $C_{15}H_{10}O_3Br_6 = (HO\cdot C_6HBr_3)_2CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan mit absol. Alkohol (Z., K., *A.* **330**. 78). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189—190°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und heißem Eisessig.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-acetoxy-ditan, [2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydryl]-acetat $C_{15}H_8O_4Br_6 = (HO\cdot C_6HBr_3)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'.α-Heptabrom-4.4'-dioxy-ditan beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat (Z., K., *A.* **330**, 79). Aus 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Erwärmen mit Eisessig (Z., K.). — Kompakte Krystalle vom Schmelzp. 225° bis 226° oder Nadeln, welche bei 208° zu schmelzen beginnen. Beide Formen sind leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und kaltem Eisessig.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-α-methoxy-4.4'-diacetoxy-ditan, Methyl-[2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4'-diacetoxy-benzhydryl]-äther $C_{18}H_{12}O_5Br_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3)_2CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-ditan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., K., *A.* **330**, 78). — Krystalle (aus Eisessig). F: 197°.

2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'.α-triacetoxy-ditan, [2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-diacetoxy-benzhydryl]-acetat $C_{19}H_{12}O_6Br_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr_3)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-diphenylcarbinol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., K., *A.* **330**, 76). Aus 2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (Z., K.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Ziemlich löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_3$.

1. ***4.4'.α-Trioxy-dibenzyl, α-Oxy-α.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, α-Oxy-α.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Desoxyanisoin (Syst. No. 779) mit Natriumamalgam (WIECHELL, *A.* **279**, 340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

α-Oxy-4.4'-diäthoxy-dibenzyl, α-Oxy-α.β-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WIECHELL, *A.* **279**, 343). — Nadeln. F: 147°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan, Methyl-phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol*** $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-α-phenyl-α-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan, Methyl-phenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 58). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Ligroin. Konz. Schwefelsäure gibt Blaufärbung.

4. Trioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_3$.

1. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-propan, Äthyl-phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol*** $C_{15}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-α-phenyl-α-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propan, Äthyl-phenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{17}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon und Äthylmagnesiumbromid (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 797; *A.* **344**, 55). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Kp_{30}: 230°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, Ligroin. Absorbiert ultraviolette Strahlen. Färbt sich mit sirupöser Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure dunkelblau.

2. ***α.β.γ-Trioxy-α.α-diphenyl-propan, α.α-Diphenyl-glycerin*** $C_{15}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und racem. Glycerinsäuremethylester in Äther-Benzol (PAAL, ZAHN, *B.* **40**, 1820). — Blättchen oder Tafeln (aus

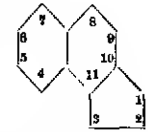
verd. Alkohol oder aus Essigester-Petroläther). F: 157—158°. In kleinen Mengen fast unzersetzt destillierbar. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in siedendem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther.

3. ***1.3.4-Trioxy-2-[2³-metho-buten-(2²)-yl]-naphthalin, Hydrolapachol*** $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_4[CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2](OH)_3$.

Triacetat $C_{21}H_{22}O_6 = C_{10}H_4[CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2](O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Man reduziert Lapachol (Syst. No. 779) in einer Wasserstoffatmosphäre mit Zink in alkal. Lösung und acetyliert das Reduktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* **19**, 605). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°; schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (P., M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: P., M.; P., *G.* **19**, 667.

8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. **2.8.11-Trioxy-pentanthren** $C_{13}H_{10}O_3$ (vgl. 11-Oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. 2.11-Dioxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid bezw. 8.11-Dioxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid, Syst. No. 779). Bezifferung des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.



9-Chlor-11-äthoxy-2.8-diacetoxy-pentanthren $C_{19}H_{17}O_5Cl = C_{13}H_6Cl(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von 9-Chlor-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (Syst. No. 779) (BERTHEIM, *B.* **34**, 1555). — Bernsteingelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 152—153,5°.

9-Chlor-11-isobutyloxy-2.8-diacetoxy-pentanthren $C_{21}H_{21}O_5Cl = C_{13}H_6Cl[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Acetylieren des 9-Chlor-11-isobutyloxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrids (B., *B.* **34**, 1556). — Krystallpulver (aus Aceton und Wasser). F: 149°.

Bis-[9-chlor-8.11-diacetoxy-pentanthrenyl-(2)]-äther $C_{34}H_{24}O_9Cl_2 = [C_{13}H_6Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2O$. *B.* Durch längeres Erwärmen des 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 55° (B., *B.* **34**, 1556).

9-Brom-11-methoxy-2.8-diacetoxy-pentanthren $C_{18}H_{15}O_5Br = C_{13}H_6Br(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Acetylierung von 9-Brom-11-methoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (LIEBERMANN, LANSER, *B.* 34, 1545). — Blättchen (aus Benzol). F: 189—191°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***2.3'.4'-Trioxy-stilben, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

5-Brom-2'-nitro-2.3'.4'-trimethoxy-stilben, α-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-β-[2-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylen $C_{17}H_{16}O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-zimtsäure beim Erhitzen von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd mit dem Natriumsalz der 5-Brom-2-methoxy-phenylessigsäure und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100—110° (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3501). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei 136—138°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

2. ***3.4.4'-Trioxy-stilben, α-[4-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Nitro-3.4.4'-trimethoxy-stilben, α-[4-Methoxy-phenyl]-β-[2-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylen $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd und 4-methoxy-phenylessigsaurem Natrium durch 24-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100°, neben viel 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4404). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 156° (korr.).

3. ***1.4.9-Trioxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4-Dioxy-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** (Hydrochinizarol) $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}{CH(OH) \atop CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch

20 Minuten langes Kochen von je 1 Tl. Chinizarin und rotem Phosphor mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **10**, 609; L., *A.* **212**, 14; PLEUS, *B.* **35**, 2923). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (P.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (P.). — Die gelbe alkal. Lösung färbt sich bei längerem Stehen, sowie beim Kochen unter Bildung von Chinizarin blau (L.; P.).

Triacetat $C_{20}H_{18}O_6 = C_{14}H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinizarol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PLEUS, *B.* **35**, 2924). — Hellgelbe Nadeln. F: 79—80°. — Wird von Chromsäure in Eisessiglösung zu Chinizarindiacetat oxydiert.

4. ***1.5.9-Trioxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.5-Dioxy-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH_2}>C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch 1—1½-stdg. Kochen von 1 Tl. Anthrarufin mit 1 Tl. rotem Phosphor und viel Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (PLEUS, *B.* **35**, 2927). Durch 1-stdg. Kochen von 1.5-Dioxy-anthranol-(9) mit rotem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1.7) (P.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol mit Wasser). F: 241°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in Benzol, Ligroin. Die gelbe alkal. Lösung fluoresciert grün und färbt sich, unter Verschwinden der Fluorescenz, bei längerem Stehen rot. Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen smaragdgrün.

Triacetat $C_{20}H_{18}O_6 = C_{14}H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Gelbliche Nädelchen. F: 162—163° (P., *B.* **35**, 2927). — Wird von CrO_3 in Eisessig zu Anthrarufindiacetat oxydiert (P.). Geht bei längerem Erhitzen auf 120° in 1.5-Dioxy-anthranol-(9)-triacetat über (P.).

3. **1-Oxy-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrinden** $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

1-Oxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden $C_{17}H_{18}O_3 = C_9H_8(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) mit Natriumamalgam in methylalkoh.-alkal. Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1092). — Nadeln (aus Äther). F: 152—154°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2389).

[Strukturformel: $CH_3\cdot O-C_6H_3$ (Ring) $-O-CH-C_6H_4$ (Ring), mit $CH_2-CH-CH_2$]

9. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***1.2.10-Trioxy-anthracen, 3.4-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3.4-Dioxy-anthron-(9), Desoxyalizarin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 188°; die Lösungen in Alkohol, Äther und Essigsäure fluorescieren blau (RÖMER, *B.* **14**, 1263).

2. ***1.4.9-Trioxy-anthracen, 1.4-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4-Dioxy-anthron-(9) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Gelbe Prismen. F: 188—189°; wird von Chromsäure zu Chinizarindiacetat oxydiert (PLEUS, *B.* **35**, 2925).

3. ***1.5.9-Trioxy-anthracen, 1.5-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 1.5-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.5-Dioxy-anthron-(9) $HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Hellgelbe Säulchen. F: 184—185°; wird von Chromsäure zu Anthrarufindiacetat oxydiert (PLEUS, *B.* **35**, 2928).

4. ***1.8.9- oder 1.8.10-Trioxy-anthracen, 1.8- oder 4.5-Dioxy-anthranol-(9), Chrysanthranol*** $C_{14}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 1.8- oder 4.5-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.8- oder 4.5-Dioxy-anthron-(9) $HO\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Gelbliche Nadeln. F: 209—210°; wird von Chromsäure zu Chrysazindiacetat oxydiert (SCHROBSDORFF, *B.* **35**, 2930).

5. ***2.3.9-Trioxy-anthracen, 2.3-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 2.3-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.3-Dioxy-anthron-(9) $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nädelchen. F: 163—164°; wird von Chromsäure in Eisessiglösung zu Hystazarindiacetat oxydiert (SCHR., *B.* **36**, 2938).

6. ***2.6.9-Trioxy-anthracen, 2.6-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.6-Dioxy-anthron-(9) $HO\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 780.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln. F: 165°; die Lösung in Alkohol zeigt blaue Fluorescenz (LIEBERMANN, *B.* **21**, 446).

7. ***1.5.6-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$ = (Strukturformel: Phenanthren mit OH; OH OH).

6-Oxy-1.5-dimethoxy-phenanthren, Pseudothebaol $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_7(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 6-Oxy-1.5-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(10) (Syst. No. 1149) mit der 15-fachen Menge Eisessig auf 215—225° (PSCHORR, *B.* **33**, 181). — Schwach rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol, Eisessig oder Ligroin). F: 164—165° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Toluol, Aceton, Chloroform, Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Aus der Lösung in verd. Natronlauge fällt konz. Lauge das Natriumsalz in Blättchen. Erwärmt man Pseudothebaol oder seine Acetylverbindung mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und versetzt mit 1—2 Tln. konz. Schwefelsäure, so fällt eine dunkelbraune Masse aus, die nach längerem Erhitzen krystallinisch erstarrt und nach dem Waschen mit Eisessig und Äther ein blauschwarzes, schwer lösliches Pulver bildet, das in Nitrobenzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich ist.

1-Oxy-5.6-dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_7(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotieren des 3.4-Dimethoxy-8-amino-phenanthrens in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung und Zersetzung der Diazoniumverbindung (PSCHORR, EINBECK, SPANGENBERG, *B.* **40**, 2000). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 182—183° (korr.).

1.5.6-Trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen der Lösung von Pseudothebaol in Kalilauge mit CH_3I und Methylalkohol auf 100° (PSCHORR, *B.* **33**, 182). Aus 1-Oxy-5.6-dimethoxy-phenanthren in Natronlauge, mit CH_3I und Methylalkohol bei 100° (P., EINBECK, SPANGENBERG, *B.* **40**, 2000). Man verseift 1.5.6-Trioxy-phenanthren-methyläther-diacetat (s. u.) durch Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol und behandelt den entstehenden, nicht isolierten Monomethyläther des 1.5.6-Trioxy-phenanthrens mit Methylalkohol, CH_3I und Natriummethylat im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **40**, 3350). Durch 5-stdg. Erhitzen von 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit 20 Tln. Eisessig auf 220—230° (P., BUSCH, *B.* **40**, 2003). — Blättchen (aus Alkohol oder Methylalkohol). F: 138° (P., E., S.; P., B.). Leicht löslich, außer in Ligroin, unlöslich in Wasser (P.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 129—130° (P., B.). Wird durch längeres Kochen mit verd. Alkohol zerlegt (P.). Verwittert leicht unter Dissoziation (P., E., S.).

1.5-Dimethoxy-6-acetoxy-phenanthren, Pseudothebaolacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Pseudothebaol mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* **33**, 182). — Prismen (aus Eisessig). F: 96—97°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton, Toluol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Methyläther-diacetat des 1.5.6-Trioxy-phenanthrens $C_{19}H_{16}O_5 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Pseudokodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf

160—170° und behandelt den entstandenen Monomethyläther des 1.5.6-Trioxy-phenanthrens mit Essigsäureanhydrid (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **40**, 2039, 3342 Anm. 5, 3350). — *F*: ca. 155°.

x.x-Dibrom-1.5.6-trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_{14}H_5Br_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren und Brom in Chloroform (PSCHORR, *B.* **33**, 183). — Nadeln (aus Eisessig). F: 139—141° (korr.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

8. ***3.4.5-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Morphenol (Syst. No. 2390) mit KOH bei 250° (VONGERICHTEN, DITTMER, *B.* **39**, 1720). — Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 120°, schmilzt bei 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Färbt sich an der Luft dunkelgrau. H_2SO_4 färbt gelbrot. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetat, das von CrO_3 in Eisessig zu einem orangegelben acetylierten Chinon oxydiert wird.

3.4.5-Trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trioxy-phenanthren, Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (VONGERICHTEN, DITTMER, *B.* **39**, 1720). — Bräunliche, wetzsteinförmige, zu Drusen vereinigte Krystalle (aus Methylalkohol). F: 90°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 166°.

9. ***3.4.6-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3 =$.

4.6-Dioxy-3-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_7(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben β-Dimethylamino-diäthyläther durch Erhitzen von Kodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf 150—160° (KNORR, *B.* **37**, 3501).

4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthren, Thebaol $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_7(OH)(O \cdot CH_3)_2$. Zur Bezeichnung „Thebaol" vgl. KNORR, *B.* **36**, 3075 Anm. 4. — Zur Konstitution vgl. FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1371, 1389; PSCHORR, *B.* **33**, 178; P., SUMULEANU, *B.* **33**, 1815; P., SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4400. — *B.* Bei kurzem Kochen von Thebainjodmethylat (Syst. No. 4786) mit Natriummethylatlösung oder 10-stdg. Erhitzen mit Alkohol auf 160—165° (KNORR, *B.* **37**, 3499, 3500). Aus Thebaolacetat (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Natron (F., G.). — Tafeln und Säulen (aus Eisessig). F: 94°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Eisessig und Ligroin (F., G.). — Gibt bei der Zinkstaubdestillation Phenanthren (F., G.).

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren (Methylthebaol) $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Methylieren des Thebaols (VONGERICHTEN, *B.* **35**, 4411). Man erhitzt 3-Methoxy-4.6-diacetoxy-phenanthren erst mit Natriummethylatlösung und dann mit Methyljodid auf 100° (KNORR, *B.* **36**, 3081). Durch Destillieren der 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 1149) unter 100 mm Druck (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4406). Man kocht Dihydrothebainmethyläther-jodmethylat (Syst. No. 4785) mit 30%iger Kalilauge, bis sich die Masse klar in Äther löst, behandelt den entstandenen öligen des-N-Methyldihydrothebainmethyläther mit Methyljodid und kocht das krystallinische Jodmethylat mit 30%iger Kalilauge stark ein (FREUND, *B.* **38**, 3255). — Dickflüssiges Öl. Die Lösung fluoresciert schwach blau (P., SE., ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol), rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110° (korr.) (P., SE., ST.), 110—112° (F.).

3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren, Thebaolacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **37**, 4409. — *B.* Beim Kochen von Thebain (Syst. No. 4786) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluß (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1386, 1388). Aus Thebainjodmethylat, Essigsäureanhydrid und Silberacetat beim Kochen am Rückflußkühler (F., G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118—122°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin (F., G.). — Wird durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Acetylthebaolchinon (Syst. No. 830) oxydiert (F., G.).

3-Methoxy-4.6-diacetoxy-phenanthren $C_{19}H_{16}O_5 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Kodeinon (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* **36**, 3076, 3081). Bei der Spaltung des Oxybromdihydro-α-methylmorphimethins (Syst. No. 4785) (VONGERICHTEN, DENSDORFF, *B.* **40**, 2829, 4147 u. Anm. 1), oder des Acetoxybromdihydro-α-methyl-morphimethins (Syst. No. 4785) (V., HÜBNER, *B.* **40**, 2828, 2830) mit Essigsäureanhydrid. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 162—163° (K.).

3.6-Dimethoxy-4-[β-dimethylamino-äthoxy]-phenanthren $C_{20}H_{23}O_3N = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Thebaol mit salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin und Natriumäthylatlösung in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf

150—160° (KNORR, *B.* 38, 3150, 3152). — Dickflüssiges Öl. — Natriumäthylatlösung wirkt bei 150° nicht ein. Wird von Essigsäureanhydrid bei 170° in Thebaol und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin gespalten. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{23}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 186°; sehr wenig löslich.

[3.6-Dimethoxy-4-[β-dimethylamino-äthoxy]-phenanthren]-jodmethylat $C_{21}H_{26}O_3NI = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Methylalkohol. Schmilzt, bei 120° getrocknet, bei 199—200° (KNORR, *B.* 38, 3150).

x.x-Dibrom-3.6-dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4Br_2$. *B.* Aus 3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren durch Bromieren in Chloroformlösung (FREUND, GÖBEL, *B.* 30, 1389). — Blättchen (aus Eisessig). F: 179°.

10. ***3.4.9-* oder *3.4.10-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$ = [Formel: OH / OH OH] oder [Formel: OH / OH OH].

3-Methoxy-4.9- oder 4.10-diacetoxy-phenanthren $C_{19}H_{16}O_5 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von Oxy-methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid (KNORR, SCHNEIDER, *B.* 39, 1420). Durch Kochen des α-Methylmorphimethindichlorids (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid, neben anderen Produkten (PSCHORR, KUHTZ, ROTH, *B.* 39, 3137). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 201° (KN., S.), 202° (KNORR, HÖRLEIN, *B.* 39, 3254), 202—204° (P., KU., R.). Löst sich in ca. 100 Tln. siedendem absol. Alkohol (KN., H.). — Liefert bei der Oxydation in Eisessig mit CrO_3 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon-(9.10) (Syst. No. 807) (P., KU., R.; KN., H.).

2. **x.x.9- oder x.x.10-Trioxy-2-methyl-anthracen, x.x-Dioxy-2 oder 3-methyl-anthranol-(9)** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_{14}H_6(OH)_3$ ist desmotrop mit x.x-Dioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), x.x-Dioxy-2 oder 3-methyl-anthron-(9) (Chrysophanhydranthron), Syst. No. 780.

Triacetat, Triacetylchrysophanhydranthron (Triacetylchrysarobin) $C_{21}H_{18}O_6 = CH_3\cdot C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. JOWETT, POTTER, *Soc.* 81, 1577; FISCHER, *J. pr.* [2] 79, 557, 560; FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] 83, 209. — *B.* Aus Chrysophanhydranthron (Syst. No. 780) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 33; L., *B.* 21, 437; HESSE, *A.* 309, 62; JOWETT, POTTER, *Soc.* 81, 1579). — Gelbe Würfel (aus Eisessig) oder gelbliche Blättchen. F: 230—231° (L.), 238° (J., P.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Eisessig (L.; J., P.). Die alkoh. Lösung fluoresciert bläulich (L., S.; H.; J., P.).

3. **1.5.6-Trioxy-4-äthyl-phenanthren** $C_{16}H_{14}O_3$ = [Formel: OH / OH OH C_2H_5].

4^2-Jod-1.5.6-trioxy-4-äthyl-phenanthren, „Northebenoljodhydrin" $C_{16}H_{13}O_3I = CH_2I\cdot CH_2\cdot C_{14}H_6(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. FREUND, MICHAELS, *B.* 30, 1369; KNORR, HÖRLEIN, *B.* 40, 3349 Anm. 2 [1]). — *B.* Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf Northebenol (Syst. No. 2407) und Thebenol (Syst. No. 2407) in Eisessig (F., M., *B.* 30, 1369, 1382). — Rotbraune Säulen. Beginnt bei 200° zu sintern und ist bei 270° völlig zersetzt; schwer löslich in Eisessig, leicht in Alkohol (F., M.).

10. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***1.3.4-Trioxy-2-phenyl-naphthalin*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C_{10}H_4(OH)_3$. *B.* Aus 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 782) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 35). — Weiße Nadeln. F: 72—73°. — Geht bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol rasch wieder in das Ausgangsmaterial über.

---

[1]) Der strenge Beweis für obige Formel wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von PSCHORR (*A.* 373, 58, 61) erbracht.

2. ***3.5.6-Trioxy-1-vinyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O_3$ = [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit CH:CH₂ und OH, OH, OH].

Trimethyläther $C_{19}H_{18}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, HOLLE, *B.* 40, 2004; KNORR, HÖRLEIN, *B.* 40, 3348[1]). — *B.* Neben Trimethylamin und einem polymeren Trimethoxyvinylphenanthren (?) durch 10—15 Minuten langes Kochen von Dimethylmorphothebainmethin-jodmethylat (Syst. No. 1870) mit Natronlauge (KNORR, PSCHORR, *B.* 38, 3157). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 60—61°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien mit schwach blauvioletter Fluorescenz (K., P.). — Gibt bei der Oxydation 3.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1149) (K., P.). Wird durch Kochen mit Eisessig nicht verändert (K., P.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{18}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rotviolette Nadeln. F: 125—126° (K., P.).

3. ***1.5.6-Trioxy-4-vinyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O_3$ = [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit OH, OH, OH und CH:CH₂].

Trimethyläther $C_{19}H_{18}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. FREUND, *B.* 38, 3236; KNORR, HÖRLEIN, *B.* 40, 3349 Anm. 2[2]). — *B.* Durch Kochen von Dimethebeninmethin-jodmethylat oder -methylsulfatmethylat (Syst. No. 1870) mit KOH, neben Trimethylamin; Ausbeute: 70% der Theorie (PSCHORR, MASSACIU, *B.* 37, 2789). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 122,5° (korr.) (P., M.). — Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zu 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1149) (P., M.). Geht bei kurzem Kochen mit Eisessig in Methebenol (Thebenolmethyläther, Syst. No. 2407) über (P., M.). Mit Brom in Chloroform entsteht ein Brom-methebenol (Syst. No. 2407) (P., M.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{18}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rötliche viereckige Täfelchen. F: 110°; leicht zersetzlich (P., M.).

11. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan, 4.4'.4''-Trioxy-tritan, Leukoaurin*** $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$. *B.* Beim Behandeln von 4'.4''-Dioxy-fuchson (Aurin) $O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 783) mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Essigsäure (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 286). — Farblose Prismen (aus Essigsäure). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure (D., SCH.). Die alkal. Lösung färbt sich rasch an der Luft (ZULKOWSKI, *A.* 194, 136). Die Lösung in Alkalien färbt sich auf Zusatz von Kaliumferricyanid tief rot, ohne daß dabei Aurin gebildet wird (D., SCH.). Mit alkal. Manganatlösung entsteht ein amorpher, hellroter Körper $C_{19}H_{14}O_4$ (?) (Z., *A.* 202, 198).

Trimethyläther $C_{22}H_{22}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 320 g konz. Schwefelsäure zu einem eisgekühlten Gemisch von 90 g Anisaldehyd, 150 g Anisol und 400 g Eisessig und 8-tägiges Stehenlassen der Mischung (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1197). — Farblose Nadeln (aus langsam erkaltendem Alkohol). F: 45—47°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin (BAE., V., *B.* 35, 1197). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* 91, 1495. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BAE., V., *B.* 35. 1197). Diese Reaktion scheint aber nicht der Verbindung zuzukommen, sondern auf einer Oxydation zum Carbinol zu beruhen (BAE., V., *B.* 35, 3014).

Triacetat $C_{25}H_{22}O_6 = CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von Leukoaurin mit Acetylchlorid (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 288) oder mit Essigsäureanhydrid (ZULKOWSKY, *A.* 202, 197). Aus dem Oxy-triacetoxy-tritan vom Schmelzpunkt 171—172° (S. 1180) mit Zinkstaub und Essigsäure (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 15, 80). — Nadeln. F: 138—139°; schwer löslich in kaltem, ziemlich reichlich in heißem Alkohol und Äther (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1117).

α-Chlor-4.4'.4''-trimethoxy-tritan $C_{22}H_{21}O_3Cl = CCl(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$. *B.* Man leitet HCl in eine äther. Lösung von 4.4'.4''-Trimethoxy-tritanol und zerlegt das ausfallende rote

[1]) Der experimentelle Beweis für obige Formel wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von PSCHORR (*A.* 373, 52; 382, 50) erbracht.

[2]) Der experimentelle Beweis für obige Formel wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von PSCHORR (*A.* 373, 56 ff.) erbracht.

Salz durch längeres Stehenlassen über Natronkalk (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3031) oder besser durch Eindampfen seiner benzolischen Lösung (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 193). — Aus rechteckigen Prismen bestehendes Pulver, das sich an feuchter Luft schnell rötet (B., V.). Zersetzt sich bei 154—156° unter Gasentwicklung (B., V.). Verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. HCl zu einem in Äther unlöslichen, roten Salz (s. u.) und mit mehr HCl zu einem mit Orangefarbe in Äther löslichen Salz (B., V.). Gibt mit Metallen, wie Zn, Ag oder Hg in äther. Lösung eine gefärbte Lösnng, welche vielleicht ein Analogon des Triphenylmethyls enthält (GOMBERG, *B.* **36**, 3929). Verhalten bei der Umsetzung mit Wasser: STRAUS, HÜSSY, *B.* **42**, 2171. — $C_{22}H_{21}O_3Cl + HCl$. Zur Konstitution vgl. Triphenylcarbinol, S. 715. *B.* Aus 4.4'.4''-Trimethoxy-tritanol durch Leiten von HCl in die äther. Lösung (B., V.) oder durch Behandlung mit Acetylchlorid und HCl in Benzollösung (G., C.). Dunkelrote Nadeln mit bläulicher Färbung. In Äther unlöslich (B., V.). Verliert beim Durchleiten von trockner Luft durch die Lösung in Benzol oder beim Abdampfen der Benzollösung HCl unter Bildung von α-Chlor-4.4'.4''-trimethoxy-tritan (G., C.).

2. ***2.4.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.4.α-Trioxy-tritan, Diphenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.4-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-2.4-dimethoxy-tritan, 2.4-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 g 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester und 10 g konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade (v. LIEBIG, *A.* **360**, 237). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (KOHLHAAS, Dissertation [Marburg 1905], S. 27). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot (K.).

3.5-Dinitro-2.4.α-trioxy-tritan, 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-tritanol $C_{19}H_{14}O_7N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus dem Lacton der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (v. LIEBIG, *A.* **360**, 260). Aus dem Kaliumsalz des Lactons der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-sulfonsäure-(5) mit Salpetersäure (v. L.). — Gelbe sechseckige Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien mit roter Farbe.

3. ***2.5.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.5.α-Trioxy-tritan, Diphenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.5-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-2.5-dimethoxy-tritan, 2.5-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 800; *A.* **344**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°; löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer in CS_2, Äther, sehr wenig in Alkohol und Ligroin (K., G., *B.* **38**, 801; *A.* **344**, 62). — Gibt beim Kochen mit Chlorzink und Alkohol, beim Leiten von HCl in die alkoh. Lösung und bei 3-stdg. Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.5-Dimethoxy-tritan; beim Leiten von HCl in die trockene Benzollösung entsteht α-Chlor-2.5-dimethoxy-tritan (K., G., *B.* **38**, 2704; *A.* **344**, 62). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure smaragdgrün (K., G., *B.* **38**, 2703; *A.* **344**, 62).

2.5-Dimethoxy-α-äthoxy-tritan, Äthyl-[2.5-dimethoxy-trityl]-äther $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt 10 g 2.5-Dimethoxy-tritanol in α-Chlor-2.5-dimethoxy-tritan über und kocht dieses mit alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 5 g Na und 70 ccm absol. Alkohol) (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 63). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure in 2.5-Dimethoxy-tritan übergeführt. Löslich in Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

4. ***2.2'.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.2'.α-Trioxy-tritan, Phenyl-bis-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 2.2'-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$.

α-Oxy-2.2'-dimethoxy-tritan, 2.2'-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Jod-anisol und Benzoesäuremethylester nach der GRIGNARDschen Methode (BAEYER, *A.* **354**, 181). — Tafeln (aus Ligroin). F: 115°. Färbt sich mit Eisessig + H_2SO_4 braunviolett, mit Eisessig beim Erwärmen gelb.

5. ***2.4'.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.4'.α-Trioxy-tritan, Phenyl-[2-oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 2.4'-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und 2.4'-Dioxy-benzophenon in Äther (BAEYER, *A.* **354**, 178). — Unregelmäßige farblose Prismen (aus Äther + Chloroform). Schmilzt bei 143° unter Wasserabspaltung und Bildung des 2'-Oxy-fuchsons $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4\cdot OH}$ (Syst. No. 756). Farblos löslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

6. ***3.4.α-Trioxy-triphenylmethan, 3.4.α-Trioxy-triton, Diphenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid, Brenzcatechin und konz. Schwefelsäure (SACHS, THONET, *B.* **37**,

3329). — Lichtgelbes Pulver. Färbt sich von 60° an dunkel und spaltet 1 Mol. Wasser ab unter Verwandlung in 3-Oxy-fuchson $OC<\substack{C(OH):CH \\ CH=CH}>C:C(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 756).

α-Oxy-3.4-dimethoxy-tritan, 3.4-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (Sachs, Thonet, *B.* **37**, 3333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151,5°. — Beim Erhitzen mit Anilin und Benzoesäure entstehen violettrote Farbstoffe.

7. ***3.3'.α-Trioxy-triphenylmethan, 3.3'.α-Trioxy-tritan, Phenyl-bis-[3-oxy-phenyl]-carbinol, 3.3'-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Baeyer, *A.* **354**, 182). — Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Krystallisiert auch aus Chloroform und Eisessig mit dem Lösungsmittel. Die Krystallverbindungen schmelzen auf dem Wasserbade unter Aufschäumen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

α-Oxy-3.3'-dimethoxy-tritan, 3.3'-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Jod-anisol und Benzoesäuremethylester nach der Grignardschen Methode (Baeyer, *A.* **354**, 182). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 82—83°. Löslich in Eisessig + H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe.

8. ***3.4'.α-Trioxy-triphenylmethan, 3.4'.α-Trioxy-tritan, Phenyl-[3-oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 3.4'-Dioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid in Äther bei Zufügung einer Lösung von 3.4'-Dioxy-benzophenon in heißem Anisol (Baeyer, *A.* **354**, 180). — Chloroformhaltige Krystalle (aus Äther + Chloroform). Schmilzt zwischen 155° und 160° unter Wasserabspaltung und Bildung des 3'-Oxy-fuchsons (Syst. No. 756). Farblos löslich in Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

9. ***4.4'.α-Trioxy-triphenylmethan, 4.4'.α-Trioxy-tritan, Phenyl-bis-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dioxy-tritanol, Phenolbenzein, Benzaurin*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$. Ist als farbige Verbindung vielleicht richtiger $OC<\substack{CH:CH \\ CH:CH}>C:C<\substack{C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot OH}$ + H_2O (4'-Oxy-fuchson) zu formulieren; vgl. dazu Bistrzycki, Herbst, *B.* **36**, 2338. — *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid mit 2 Mol.-Gew. Phenol, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf, Lösen in erwärmter Natriumdisulfitlösung und Kochen der farblosen Disulfitlösung mit Salzsäure (D., *B.* **12**, 1463; *A.* **217**, 227). Durch Erwärmen von Benzoylameisensäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 120° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Homolka, *B.* **18**, 988). Durch 12-stdg. Kochen einer Eisessiglösung des 4.4'-Dimethoxy-tritanols mit verd. Schwefelsäure und Zerlegung des abgeschiedenen Sulfats (Baeyer, Villiger, *B.* **36**, 2791). — Ziegelrotes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig mit gelber Farbe, schwerer in heißem Benzol (D.). Löslich in Alkalien mit violettroter Farbe (D.). Über die Lichtabsorption des Benzaurins vgl. K. H. Meyer, *B.* **41**, 2575. Benzaurin geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung in 4.4'-Dioxy-tritan über (D.). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in 4.4'-Dioxy-benzophenon, Phenol, p-Oxy-benzoesäure und Benzol (D.). — Natriumsalz. Rotviolette flimmernde Blättchen (B., V.). — Sulfat. Rote grünglänzende Prismen (B., V.).

α-Oxy-4.4'-dimethoxy-tritan, 4.4'-Dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydieren von 4.4'-Dimethoxy-tritan mit PbO_2, Einleiten von HCl in die äther. Lösung des so gewonnenen Sirups und Kochen des hierbei entstehenden α-Chlor-4.4'-dimethoxy-tritans mit Kaliumacetat in Eisessig (Baeyer, Villiger, *B.* **36**, 2787). Beim Schütteln der äther. Lösung des α-Chlor-4.4'-dimethoxy-tritans mit Wasser (Straus, Hüssy, *B.* **42**, 2170). — Kurze Prismen (aus Äther-Ligroin oder Eisessig + Wasser). F: 76—77°; löslich, außer in Ligroin. Die Lösung in Eisessig ist orange, nach Zusatz von Mineralsäuren dunkelrot (B., V., *B.* **36**, 2788). — Gibt mit Eisessig und Zinkstaub 4.4'-Dimethoxy-tritan (B., V., *B.* **36**, 2788). Wird durch längeres Kochen mit Eisessig und verd. Schwefelsäure zu Benzaurin verseift (B., V., *B.* **36**, 2791). Mit Phenylhydrazin entsteht bei längerem Stehen der Eisessiglösung an der Luft 4.4'-Dimethoxy-α-benzolazo-tritan (B., V., *B.* **36**, 2788). — Perchlorat $C_{21}H_{19}O_6Cl$ s. u.

α-Oxy-4.4'-diacetoxy-tritan, 4.4'-Diacetoxy-tritanol, Benzaurindiacetat $C_{23}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid auf 100° im geschlossenen Rohr (Herzig, Wengraf, *M.* **22**, 606). — F: 144—146°. — Wird durch Zink und Eisessig zu 4.4'-Diacetoxy-tritan reduziert.

Perchlorat des 4.4'-Dimethoxy-tritanols $C_{21}H_{19}O_6Cl = [(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2(C_6H_5)C]ClO_4$. Zur Konstitution s. Triphenylcarbinol, S. 715. Dunkelrote Krystalle. F: 112—113° (Gomberg, Cone, *A.* **370**, 195).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α-trioxy-tritan, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-tritanol $C_{19}H_{12}O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_2Br_2 \cdot OH}$ (Syst. No. 756) beim Kochen mit Aceton und etwas Wasser und Alkali (ZINCKE, *A.* **363**, 273). — Weißes amorphes Pulver. Farblos löslich in Soda und Alkalien, tiefrot in konz. Schwefelsäure.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α-methoxy-tritan, Methyl-[3.5.3'.5'-tetrabrom-4.4'-dioxy-trityl]-äther $C_{20}H_{14}O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)(C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson beim Stehen in Methylalkohol mit etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **363**, 273). — Unbeständiges Pulver. Farblos löslich in Alkali.

4.4'-Dimethoxy-α-[phenylsulfon]-tritan, Phenyl-[4.4'-dimethoxy-trityl]-sulfon $C_{27}H_{24}O_4S = C_6H_5 \cdot C(SO_2 \cdot C_6H_5)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor-4.4'-dimethoxy-tritan und benzolsulfinsaurem Natrium in Äther (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2789). — Prismen. F: 160—161°.

10. ***1-[4.α-Dioxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzal]-cyclopentadien-(1.4), 2-[4.α-Dioxy-benzyl]-ω-[4-oxy-phenyl]-fulven***[1] $C_{19}H_{16}O_3 = \begin{matrix} HC-C{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \quad \rangle CH \\ HC-C{=}CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$

1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-cyclopentadien-(1.4), 2-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-ω-[4-methoxy-phenyl]-fulven[1] $C_{21}H_{20}O_3 = C_5H_3(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6,6 g Cyclopentadien und 13,6 g Anisaldehyd beim Eintragen in 45 ccm 3%iges methylalkoh. Kali unter Eiskühlung (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 11). — Rote, schräg abgeschnittene Prismen (aus Methylalkohol). F: 129°. In konz. Schwefelsäure löslich mit tiefblauer, beim Stehen rotwerdender Farbe. — Oxydiert sich leicht an der Luft.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***α.α.β-Tris-oxyphenyl-äthan, Isoleukorosolsäure*** $C_{20}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.β-Dichlor-diäthyläther mit 3 Mol.-Gew. Phenol (J. WISLICENUS, REINHARDT, *A.* **243**, 153). — Rötliche, amorphe Masse oder feines Pulver. Erweicht gegen 140°. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Anilin und Phenol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. — Wird von $FeCl_3$ zu Isorosolsäure (s. u.) reduziert.

Isorosolsäure $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4:O}{C_6H_4 \cdot OH}$ (?). *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen einer eisessigsauren Lösung von Isoleukorosolsäure mit 2 Mol.-Gew. $FeCl_3$ (J. WISLICENUS, REINHARDT, *A.* **243**, 162). — Amorphes dunkelkarminrotes Pulver. Spurenweise löslich in Äther, reichlich in heißem absol. Alkohol. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Isoleukorosolsäure reduziert. Färbt aus alkoh. Lösung Seide und Wolle direkt bräunlich bordeauxrot an.

α.α.β-Tris-[acetoxy-phenyl]-äthan, Isoleukorosolsäure-triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 1 Tl. Isoleukorosolsäure mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (J. WISLICENUS, REINHARDT, *A.* **243**, 160). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig.

2. ***α-Oxy-α.β-diphenyl-α-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-benzyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther $C_{22}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon und Benzylmagnesiumchlorid (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 799; *A.* **344**, 60). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Eisessig, Äther, sehr wenig in Alkohol, Ligroin. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grünstichig braun.

3. ***4'.4''.2¹-Trioxy-2-methyl-triphenylmethan, Bis-[4-oxy-phenyl]-[2-oxymethyl-phenyl]-methan, Phenolphthalol*** $C_{20}H_{18}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Phenolphthalin $(HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure, so daß die Lösung stets sauer bleibt (BAEYER, *A.* **202**, 87). — Prismen (aus verd. Essigsäure).

---

[1]) Vgl. die Bezifferung des Fulvens in diesem Band, S. 1283.

F: 190°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Wird von einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid zu Phenolphthalein (Syst. No. 2539) oxydiert. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4'.4''.2¹-Trioxy-2-methyl-triphenylmethan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **202**, 90). — Glasige Masse. F: 40°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

4. ***4.4'.4''-Trioxy-3-methyl-triphenylmethan, Bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan, Leukorosolsäure*** $C_{20}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkal. Lösung von Rosolsäure (Syst. No. 783) mit Zinkstaub (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 198). — Säulenförmige Krystalle oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Löst sich farblos in Alkalien. — Gibt bei Behandlung mit Kaliumferricyanid eine der Rosolsäure ähnliche Färbung, wobei jedoch nicht Rosolsäure, sondern eine sauerstoffreichere Substanz gebildet wird.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Leukorosolsäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei 130—150° (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 199). Entsteht auch beim Erhitzen von Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° bis 200° (G., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in heißem.

Tetrabromleukorosolsäure $C_{20}H_{14}O_3Br_4$. *B.* Durch Erwärmen von Tetrabromrosolsäure (Syst. No. 783) mit Zinkstaub und Natronlauge (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 202). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_3$.

1. ***β-Oxy-α.γ-diphenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-propan, [2.5-Dioxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

β-Oxy-αγ-diphenyl-β-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propan, [2.5-Dimethoxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [2.5-Dimethoxy-phenyl]-benzyl-keton und Benzylmagnesiumchlorid (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 67). — Öl. — Läßt sich durch Behandlung mit HCl in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes in 2.5-Dimethoxy-α-benzyl-stilben überführen.

2. ***4-Oxy-3.5-bis-[4-oxy-benzyl]-toluol, 2.6-Bis-[4-oxy-benzyl]-p-kresol*** $C_{21}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-kresol (s. u.) mit Natrium + Alkohol (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3305). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 212—214°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, Äther, schwer in Benzol, Ligroin.

Triacetat $C_{27}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Bis-[4-oxy-benzyl]-p-kresol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3305). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 117—118°. Leicht löslich.

4-Oxy-3.5-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-toluol, 2.6-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-kresol $C_{21}H_{16}O_3Br_4 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid und p-Kresol, neben 3'.5'-Dibrom-6.4'-dioxy-3-methyl-diphenylmethan (AUWERS, RIETZ, *B.* **36**, 3304). — Blättchen (aus Benzol). F: 201—203°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Wird von Natrium in Alkohol zu 2.6-Bis-[4-oxy-benzyl]-p-kresol reduziert.

3. ***4.4'.α-Trioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol, o-Kresol-benzein*** $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2$. Ist als farbige Verbindung vielleicht $OC\!\!<\!\!{C(CH_3):CH \atop CH=\!=CH}\!\!>\!C:C\!\!<\!\!{C_6H_5 \atop C_6H_3(CH_3) \cdot OH}+H_2O$ (4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchson) zu formulieren. — *B.* Durch Zutropfen von 46 g Benzotrichlorid zu 50 g o-Kresol unter Erwärmen und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf und Natronlauge; man reinigt die Verbindung durch Lösen in Natriumdisulfitlösung und Ausfällen mit kochender verd. Schwefelsäure (DOEBNER, SCHROETER, *A.* **257**, 68). — Dunkelrotes Pulver. F: 220—225°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Äther, schwerer in Benzol. Löst sich in Alkalien. Wird von SO_2 zu 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan reduziert. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-benzophenon (Syst. No. 779).

4. 3-Oxy-2.6-bis-[4-oxy-benzyl]-p-xylol, 4.6-Bis-[4-oxy-benzyl]-p-xylenol $C_{22}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$.

3-Oxy-2.6-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-xylol, 4.6-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-p-xylenol $C_{22}H_{18}O_3Br_4 = HO \cdot C_6H(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus p-Xylenol und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid, neben 3'.5'-Dibrom-4.4' oder 6.4'-dioxy-2.5-dimethyl-diphenylmethan (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3306). — Krystalle (aus Benzol). F: 205°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin.

5. Trioxy-Verbindungen $C_{23}H_{24}O_3$.

1. *α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus o-Kresol)* $C_{23}H_{24}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2$. *B.* Man mischt 14 g α.β-Dichlor-diäthyläther mit 33 g o-Kresol und erwärmt schließlich auf dem Dampfbade (BRÜCKNER, *A.* **257**, 322). — Amorphes Pulver. Erweicht bei 85°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Benzol. — Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. $FeCl_3$ und Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Bei 6-stündigem Kochen von α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan mit 2 Mol.-Gew. $FeCl_3$ und Eisessig (BRÜCKNER, *A.* **257**, 327). — Violettbraune Flocken, trocken dunkles Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. Löslich in Alkalilauge. Färbt aus alkoholischer Lösung Wolle und Seide braunviolett an.

Hexaacetat der Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ (s. o.), $C_{58}H_{58}O_{13} = C_{46}H_{40}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. *B.* Aus der Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (B., *A.* **257**, 328). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Triacetat des α.α.β-Tris-oxytolyl-äthans aus o-Kresol $C_{29}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (B., *A.* **257**, 325). — Schwach gelbliches, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2. *α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus m-Kresol)* $C_{23}H_{24}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2$. *B.* Aus m-Kresol bei allmählichem Zusatz von α.β-Dichlor-diäthyläther (BRÜCKNER, *A.* **257**, 324). — Erweicht bei 90°. Löslichkeit wie die der analogen Verbindung aus o-Kresol (s. o.). — Gibt mit $FeCl_3$ in Eisessig eine Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Bei der Oxydation von α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus m-Kresol) mit $FeCl_3$ in Eisessig (*B.*, *A.* **257**, 326). — Violettbraune Flocken, trocken dunkles Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Färbt aus alkoh. Lösung Wolle und Seide braunviolett an.

Triacetat des α.α.β-Tris-oxytolyl-äthans aus m-Kresol $C_{29}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus m-Kresol) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (B., *A.* **257**, 325). — Schwach gelbliches amorphes Pulver.

3. *α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus p-Kresol)* $C_{23}H_{24}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2$. *B.* Aus 14 g p-Kresol und 33 g α.β-Dichlor-diäthyläther (BRÜCKNER, *A.* **257**, 322). — Amorphes Pulver. Erweicht gegen 100°. Löslichkeit wie die der analogen Verbindung aus o-Kresol. — Gibt mit $FeCl_3$ in Eisessig eine Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$. *B.* Durch Oxydation von α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus p-Kresol) mit $FeCl_3$ und Eisessig (B., *A.* **257**, 326). — Violettbraune Flocken, trocken dunkles Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Färbt aus alkoh. Lösung Wolle und Seide braunviolett an.

Hexaacetat der Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ (s. o.), $C_{58}H_{58}O_{13} = C_{46}H_{40}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. *B.* Aus der Verbindung $C_{46}H_{46}O_7$ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (B., *A.* **257**, 328). — Gelbes Pulver.

Triacetat des α.α.β-Tris-oxytolyl-äthans aus p-Kresol $C_{29}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α.α.β-Tris-oxytolyl-äthan (aus p-Kresol) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (B., *A.* **257**, 325). — Schwach gelbliches amorphes Pulver.

12. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_3$.

1. ***3.10-Dioxy-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen, 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Oxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_4\cdot OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot OH$, Syst. No. 784.

2. ***10-Oxy-9-[dioxy-phenyl]-anthracen, 10-[Dioxy-phenyl]-anthranol-(9), 10-Resorcyl-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[C_6H_3(OH)_2]\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Oxo-9-[dioxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-[Dioxy-phenyl]-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CH[C_6H_3(OH)_2]\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, Syst. No. 784.

Triacetat $C_{26}H_{20}O_6 = C_{20}H_{11}(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Resorcylanthranol durch Acetylierung (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1798). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—183°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

2. α-Oxy-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{21}H_{16}O_3 = HO\cdot CH[C_{10}H_6\cdot OH]_2$.

B. Durch Zusatz von überschüssigen Aluminiumspänen zur kalten Lösung von 1,5 g 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in 80 ccm 2%iger Natronlauge und Fällen der Lösung nach 12 Stdn. mit 20 ccm 12%iger Salzsäure (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** II, 658). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). Bräunt sich bei 215°, schmilzt bei 232°. Sehr leicht löslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit Gelbfärbung. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ braun.

3. 1-[4-Oxy-benzyl]-3-[4.α-dioxy-benzyl]-inden (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{20}O_3 =$

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH—CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH\\ \quad >CH\\ C=CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\right.$$

1-[4-Methoxy-benzyl]-3-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-inden, 1-Anisyl-3-[α-oxy-anisyl]-inden $C_{25}H_{24}O_3 = C_9H_6(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden (s. u.) in wäßr. Äther mit Aluminiumamalgam (THIELE, BÜHNER, *A.* **347**, 270). — Fast farbloses, zähes Öl. — Gibt mit wenig alkoh. Kali 1-[4-Methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden (S. 1056).

4. 8-Oxy-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11) $C_{24}H_{22}O_3 =$

$$\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot HC—CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ HO\cdot C_6H_3 \quad CH—CH_2\\ CH_2—CH_2\end{matrix}$$

Trimethyläther $C_{27}H_{28}O_3 = C_{24}H_{19}(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Trimethyläther $C_{27}H_{24}O_3$ (S. 1150) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol (BESCHKE, *A.* **369**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem.

13. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_3$.

1-[4.α-Dioxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzyliden]-inden, 1-[4.α-Dioxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzal]-inden (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{23}H_{18}O_3 =$

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C—CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH\\ \quad >CH\\ C=CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\right.$$

1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-[α-Oxy-anisyl]-3-anisal-inden $C_{25}H_{22}O_3 = C_9H_5(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Anisal-inden (S. 710) aus Inden, Anisaldehyd und methylalkoh. Kali (THIELE, BÜHNER,

A. **347**, 269). — Gelbe Blättchen (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 141,5—142,5°. — Wird von Aluminiumamalgam in wäßr. Äther zu 1-[4-Methoxy-benzyl]-3-[α-oxy-4-methoxy-benzyl]-inden reduziert. Färbt konz. Schwefelsäure blaugrün.

14. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Verbindung $C_{24}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot HC$—$C\cdot C_6H_4\cdot OH$, HO·C_6H_3 mit C·CH:CH·CH_2 (Ringformel).

Trimethyläther $C_{27}H_{24}O_3 = C_{24}H_{15}(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthylen (S. 1184) in siedendem Alkohol durch Reduktion mit Natriumamalgam (Beschke, *A.* **369**, 205). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 191—192°. Unlöslich in Alkohol. — Liefert mit Natrium und Amylalkohol 8-Methoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen-tetrahydrid-(3.4.5.11) (S. 1149).

2. α.β.δ-Trioxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan (?) $C_{28}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Benzil in alkoh. Natronlauge neben α.β.γ.δ-Tetraoxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan (Benzoinpinakon) (Kauffmann, *Z. El. Ch.* **4**, 462). — Krystalle. F: 175°.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3 = C_{28}H_{23}O\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β.δ-Trioxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan (?) mit Acetylchlorid (K., *Z. El. Ch.* **4**, 463). — Prismen (aus Alkohol). F: 189°.

15. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_3$.

Phenyl-bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol, α-Naphthol-benzein $C_{27}H_{20}O_3 = (HO\cdot C_{10}H_6)_2C(C_6H_5)\cdot OH$.

Anhydrid $C_{54}H_{38}O_5$ = $[(HO\cdot C_{10}H_6)_2C(C_6H_5)—]_2O$ oder $[HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6—]_2O$

(Ist als farbige Verbindung vielleicht richtiger $[O:C_{10}H_6:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6—]_2O + 2H_2O$ zu formulieren.) *B.* Man erwärmt 90 g α-Naphthol mit 60 g Benzotrichlorid auf dem Wasserbade, kocht die Schmelze mit verd. Natronlauge und fällt die erkaltete und filtrierte Lösung durch Salzsäure (Doebner, *A.* **257**, 58). — Rotbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Verbindet sich mit Säuren und Alkalien.

16. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_3$.

α.α.β-Tris-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{32}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von α.β-Dichlor-diäthyläther mit 3 Mol.-Gew. α-Naphthol, Behandlung des Produktes mit Natronlauge und Fällen der Lösung mit Essigsäure (Wislicenus, Zwanziger, *A.* **243**, 165). — Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig. Löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Sodalösung. — Wird von Eisenchlorid in eine Verbindung $C_{32}H_{22}O_3$ (s. u.) umgewandelt.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_3 = O:C_{10}H_6:C(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (?). *B.* Bei 10-stdg. Kochen einer eisessigsauren Lösung von α.α.β-Tris-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthan (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. $FeCl_3$ (W., Z., *A.* **243**, 168). — Dunkelbraunrote amorphe Masse.

α.α.β-Tris-[α-acetoxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{38}H_{30}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α.β-Tris-[α-oxy-naphthyl-(x)]-äthan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (W., Z., *A.* **243**, 167). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser).

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexantetrol-(1.2.3.4)*** $C_6H_{12}O_4 = HO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$.

5.6-Dibrom-cyclohexantetrol-(1.2.3.4) $C_6H_{10}O_4Br_2$ = $HO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CHBr \quad CHBr\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. *B.* Aus Condurit (S. 1153) und Bromwasser bei 50°, neben 6-Brom-cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) (KUBLER, *Ar.* **246**, 650). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 176°. Löslich in Wasser. — Wird durch verd. Alkalilaugen bereits in der Kälte tiefgehend zersetzt. — Die wäßr. Lösung schmeckt bitter.

2. ***Cyclohexantetrol-(x.x.x.x) (?), Betit*** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_8(OH)_4$ (?). *V.* In Rübensäften (v. LIPPMANN, *B.* **34**, 1162). — Prismen. F: 224°. In kleiner Menge unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schwach rechtsdrehend. — Gibt bei der Oxydation viel Chinon. — $3BaO + 2C_6H_{12}O_4$. Körnig-krystallinische Masse.

3. Derivate von ***Cyclohexantetrolen*** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_8(OH)_4$, ***deren Hydroxyl-Stellung unbekannt ist.***

Chlor-cyclohexantetrol, Quercit-monochlorhydrin $C_6H_{11}O_4Cl = C_6H_7Cl(OH)_4$. *B.* In sehr kleiner Menge bei mehrtägigem Erhitzen von gewöhnlichem Quercit mit konz. Salzsäure auf 100° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 54). — Körnig-krystallinisch. F: 198—200°. Löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Dibrom-cyclohexantetrol, Inosit-dibromhydrin $C_6H_{10}O_4Br_2 = C_6H_6Br_2(OH)_4$. *B.* Wurde erhalten, wenn der wasserlösliche Anteil der Produkte, die beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff zunächst auf 100°, dann auf 150° entstehen, wiederholt mit Wasser im Vakuum eingedampft wurde, ferner durch Kochen der in kaltem Alkohol löslichen Anteile mit Wasser (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1788). — Tafeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (BARKER, *Soc.* **91**, 1789; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 609). F: 210° (Zers.). D_4^{22}: 2,337. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton. 100 ccm der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 3,15 g, beim Siedepunkt 60,0 g; 100 ccm der absol.-alkoh. Lösung enthalten bei 20° 0,55 g, beim Siedepunkt 6,0 g.

Bei 235° schmelzendes Tetraacetat eines Dibrom-cyclohexantetrols, Inositdibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 235° $C_{14}H_{18}O_8Br_2 = C_6H_6Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff im Einschlußrohr zunächst auf 100°, dann auf 150°, neben anderen Produkten (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1782). — Krystalle (aus Toluol). Rhombisch bisphenoidisch (?) (BARKER, *Soc.* **91**, 1787; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 611). F: 235°. D_4^{i}: 1,693. Ist im allgemeinen weniger löslich als das bei 140° schmelzende Isomere; 100 ccm der bei 20° gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten 0,18 g; 100 ccm siedender Alkohol lösen 3,6 g. — Zersetzt sich beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge unter Bildung eines FEHLINGsche Lösung reduzierenden Stoffes. Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig Phenol.

Bei 140° schmelzendes Tetraacetat eines Dibrom-cyclohexantetrols, Inositdibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 140° $C_{14}H_{18}O_8Br_2 = C_6H_6Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff im Einschlußrohr zunächst auf 100°, dann auf 150°, neben anderen Produkten (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1782). — Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (BARKER, *Soc.* **91**, 1784; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 610). F: 140°. D_4^{18}: 1,713. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton; 100 ccm absol. Alkohol lösen bei 20° 1 g, beim Siedepunkt 62 g. — Wird beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder alkoh. Ammoniak zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig Phenol.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_4$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexantetrol-(1.2.4.5), p-Menthantetrol-(1.2.4.5)*** $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CH_2—CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von γ-Terpinen; entsteht daher bei der Oxydation des gewöhnlichen Terpinens (WALLACH, *A.* **362**, 297) oder der oberhalb 173° siedenden Anteile des Citronenöles (GILDEMEISTER

Müller, *C.* **1909** II, 2159) mit kalter alkal. Permanganatlösung. — Krystalle (aus 25%igem Alkohol). F: 235—236° (bei schnellerem Erhitzen 237—238°) (W.). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierend (W.). Schwer löslich in Äther, Ligroin, Essigester, Chloroform, kaltem Alkohol und Wasser in der Kälte, leichter in der Wärme (W.). — Beim Oxydieren mit $KMnO_4$ bei Gegenwart von Alkali bilden sich hauptsächlich Oxalsäure und wahrscheinlich Isopropyltartronsäure (G., M.). Beim Schütteln mit alkal. Bromlösung entsteht eine sehr flüchtige, brombaltige Verbindung [Blättchen. F: 93—94°] (G., M.). p-Menthantetrol-(1.2.4.5) liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von Carvacrol und Thymol (G., M.; vgl. W.).

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexantetrol-(1.2.4.6), p-Menthantetrol-(1.2.4.6)*** $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3\cdot(HO)C{<}\begin{array}{l}CH(OH)\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{array}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von p-Menthen-(1)-diol-(4.6) mit kalter verd. $KMnO_4$-Lösung (Wallach, *A.* **360**, 99). — Krystalle (aus Essigester + wenig Methylalkohol). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser; die Lösungen haben süßlichen Geschmack.

3. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexantriol-(1.2.4), p-Menthantetrol-(1.2.4.8)*** $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3\cdot(HO)C{<}\begin{array}{l}CH_2 \text{——} CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{array}{>}C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinolen bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (Wallach, *A.* **368**, 12). — Krystallisiert aus wasserhaltigen Lösungsmitteln mit 1 Mol. H_2O. Sintert wasserhaltig bei 90° und schmilzt oberhalb 100° unter Gasentwicklung; schmilzt wasserfrei bei 149—150°. Schmeckt süß.

4. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexantriol-(1.2.6), p-Menthantetrol-(1.2.6.8), Sobrerythrit*** $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3\cdot(HO)C{<}\begin{array}{l}CH(OH)\cdot CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{array}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$

a) Bei 193—194° schmelzende Form, „cis-Form". *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von überschüssigem Kaliumhydroxyd auf die Lösung, die durch Anlagerung von unterchloriger Säure an linksdrehendes α-Pinen in essigsaurer Lösung entsteht (Wagner, Slawiński, *B.* **32**, 2065). Durch Behandlung des bei 124° schmelzenden, inaktiven „cis"-Pinolglykols $CH_3\cdot(HO)C{<}\begin{array}{l}CH(OH)\cdot CH_2\\CH \text{——} CH_2\end{array}{>}CH\cdot C(CH_3)_2$ (CH und $C(CH_3)_2$ durch —O— verbunden) in essigsaurer Lösung mit HBr und Schütteln der entstandenen Bromverbindung mit wäßr. Natronlauge (W., S., *B.* **32**, 2069). — Krystalle. F: 193—194°. In Äther sehr wenig, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Inaktiv. — Durch $KMnO_4$ entstehen Terpenylsäure und Essigsäure. Schmeckt süß.

b) Bei 155,5—156° schmelzende Form, „trans-Form". *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem Sobrerol (S. 752) (Wagner, Ж. **26**, 334; *B.* **27**, 1648) oder von inaktivem Pinolhydrat (S. 752) (Ginsberg, *B.* **29**, 1196), mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0°. Aus dem bei 129° schmelzenden, inaktiven trans-Pinolglykol (Syst. No. 2398) durch Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung und Schütteln der entstandenen Bromverbindung mit wäßr. Natronlauge (Wagner, Slawiński, *B.* **32**, 2069). — Äußerst hygroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155,5—156° (Gi.). Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$ in monoklinen Prismen (Michailowsky, *B.* **29**, 1196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 687), die bei 100° bis 105° schmelzen (Gi.). Sehr wenig löslich in Äther, sehr leicht in absol. Alkohol (W.). Optisch inaktiv (W., S., *B.* **32**, 2069). — Bei der Oxydation mit 3%iger Permanganatlösung in der Kälte wurden Terpenylsäure, wenig Terebinsäure und Essigsäure erhalten (Gi.).

5. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthantetrol-(1.2.8.9), Limonetrit*** $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3\cdot(HO)C{<}\begin{array}{l}CH_2 \text{——} CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{array}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2149.

a) Aktiver Limonetrit vom Schmelzpunkt 191,5—192°. *B.* Man tröpfelt 5 Liter 1%iger Kaliumpermagnanatlösung zu einem Gemisch von 65 g (d?)-Limonen und 1 Liter Wasser, versetzt das Filtrat von Braunstein mit 40 g Magnesiumsulfat, destilliert mit Wasserdampf und extrahiert den eingedampften Destillationsrückstand mit Äther (Wagner, *B.* **23**, 2315; Ж. **26**, 344). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 191,5—192° (W.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Äther (W.). Optisch aktiv (Godlewski, *B.* **29**, 1200). Schmeckt schwach süß (W.).

b) Aktiver Limonetrit vom Schmelzpunkt 120—121°. β-Limonetrit. *B.* Neben dem Limonetrit vom Schmelzpunkt 191,5—192° (s. o.) bei der Oxydation des Limonens (Wagner, Godlewski, *B.* **27**, 1649; G., *B.* **29**, 1200). — F: 120—121° (W., G.; G.). Optisch aktiv (G.).

c) Inaktiver Limonetrit vom Schmelzpunkt 168,5—169,5°. *B.* Aus p-Menthen-8(9)-diol-(1.2) mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° (Ginsberg, Ж. **28**, 127; *B.* **29**, 1200).

— F: 168,5—169,5°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Aceton, leicht in Wasser und Alkohol. Inaktiv.

d) Limonetrit von Prileshajew. Unbekannt, ob identisch mit einer der sub a—c beschriebenen Verbindungen. — *B.* Aus rechtsdrehendem Limonendioxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2670), erhalten aus d-Limonen, durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814). — Amorph. Kp_{23}: oberhalb 220°.

2. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_4$.

Cyclohexen-(1)-tetrol-(3.4.5.6), Condurit $C_6H_{10}O_4$ = $HO\cdot CH\langle^{CH(OH)—\,—CH}_{CH(OH)\cdot CH(OH)}\rangle CH$. *V.* In der Condurangorinde neben anderen Produkten (KUBLER, *Ar.* **246**, 623, 645). — Große vierseitige Prismen (aus heißem Alkohol). F: 142° bis 143°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Aceton, sehr wenig in absol. Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Optisch inaktiv. — Wird durch $KMnO_4$ augenblicklich oxydiert. Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung. Beim Erwärmen einer konz. wäßr. Conduritlösung mit 12,5—25%iger Salzsäure bildet sich unter Rotfärbung der Flüssigkeit etwas Brenzcatechin. — Schmeckt süß.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_6O_4$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-benzol, Apionol*** $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$. *B.* Bei 8-stündigem Kochen von salzsaurem 4-Amino-pyrogallol mit Wasser unter Einleiten von CO_2 (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 119). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig. — Absorbiert in alkalischer Lösung keinen Sauerstoff. — Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung Blaufärbung.

1.2-Dimethyläther, Dillöl-Dimethylapionol $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation des durch Schmelzen von 1 Tl. Dillöl-Apiolsäure (Syst. No. 2890) mit 5 Tln. KOH erhaltenen Produktes (Dillöl-Dimethylapionolcarbonsäure?) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1807). — Kp: 283°. — Beim Methylieren entsteht derselbe Tetramethyläther (s. u.), wie aus Petersilien-Dimethylapionol (s. u.).

1.4-Dimethyläther, Petersilien-Dimethylapionol oder Dimethylapionol schlechthin $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 4—6-stdg. Erhitzen von 2,5 g Apiolsäure (Syst. No. 2890) mit 8 g KOH und 10 ccm absol. Alkohol auf 180° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **22**, 119, 2482). — Krystallinisch. F: 105—106°; Kp: 298°. Löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, Benzol und in Alkalien.

Tetramethyläther, Tetramethylapionol $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von 1.2.3.4-Tetraoxy-benzol mit Dimethylsulfat (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 119). Bei mehrstündigem Erhitzen des 1.4-Dimethyläthers (s. u.) mit gepulvertem Kali, Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **22**, 2483). Auf gleiche Weise aus 1.2-Dimethyläther (s. o.) (CI., S., *B.* **29**, 1808). — Nadeln (aus heißem Wasser). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, *B.* **29**, 1808; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 92). F: 89° (CI., S., *B.* **29**, 1808), 83° (EI., Co., P.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (CI., S., *B.* **22**, 2483). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Essigsäure, wenig löslich in kaltem Wasser (CI., S., *B.* **22**, 2483). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, wird beim Erwärmen (CI., S., *B.* **22**, 2483) oder beim Verdünnen mit Wasser (EI., Co., P.) rotbraun.

3.4-Dimethyläther-1.2-diacetat, Dillöl-Dimethyldiacetylapionol $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 g Apionol-1.2-dimethyläther durch Kochen mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat (CI., S., *B.* **29**, 1807). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85°.

1.4-Dimethyläther-2.3-diacetat, Petersilien-Dimethyldiacetylapionol oder Dimethyldiacetylapionol schlechthin $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Apionol-1.4-dimethyläther analog der isomeren Verbindung (s. o.) (CI., S., *B.* **22**, 2484). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

Tetraacetat $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetraoxy-benzol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER,

B. **37**, 120). — Nadeln (aus absol. Alkohol und Gasolin). F: 136°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Gasolin.

5.6-Dinitro-1.2.3.4-tetramethoxy-benzol, Dinitrotetramethylapionol $C_{10}H_{12}O_8N_2$ $= C_6(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_4$. *B.* Man läßt eine Lösung von 2 g Tetramethylapionol in 200 g Eisessig allmählich in 30 ccm auf —18° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) einfließen (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 2292). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 92°.

2. ***1.2.3.5-Tetraoxy-benzol*** $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 10 g des salzsauren Trioxyaminobenzols (Syst. No. 1870) [welches durch Kochen von salzsaurem 1-Oxy-2.4.6-triamino-benzol mit Wasser im Wasserstoffstrom entsteht] mit 150 ccm Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre auf 150—160° (OETTINGER, *M.* **16**, 256). — Nadeln (aus Wasser). F: 165° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Äußerst luftempfindlich und zersetzlich. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend zwiebelrot gefärbt. Kalilauge wird durch ein Stänbchen 1.2.3.5-Tetraoxy-benzol schmutziggrün gefärbt; beim Verdünnen geht diese Färbung in Blauviolett über. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht ein schwer lösliches **Acetylderivat** [Krystalle; F: 238°].

2-Methyläther, Iretol $C_7H_8O_4 = C_6H_2(OH)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei 24-stdg. Kochen des Dihydrochlorids des aus Pikrinsäuremethyläther durch Zinn und Salzsäure dargestellten Oxy-methoxy-diamino-benzols (Syst. No. 1869) mit Wasser, dem etwas $SnCl_2$ zugesetzt ist, unter Einleiten von Kohlendioxyd (KOHNER, *M.* **20**, 933). Entsteht neben Iridinsäure $C_6H_2(OH)^5(O \cdot CH_3)_2^{3.4}(CH_2 \cdot CO_2H)^1$ und Ameisensäure bei 5—6-stdg. Erhitzen von 15 g Irigenin (Syst. No. 4776) mit 30 g Wasser und 90 g Kalilauge (D: 1,33) auf 100° in einer mit Wasserstoff angefüllten, verschlossenen Flasche; man übersättigt die vor Luft zu schützende alkal. Lösung mit Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 2 Tle. Wasser) und neutralisiert scharf mit Pottasche; das Filtrat vom ausgeschiedenen K_2SO_4 schüttelt man 10—12mal mit Äther; aus den äther. Lösungen destilliert man den größten Teil des Äthers ab und verdunstet den Rest an der Luft (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2015, 2024). — Nadeln (aus Essigester durch Chloroform). F: 186° (DE L., T.; K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester (DE L., T.), sehr wenig in trocknem Äther und in Chloroform (K.). — Wird von HNO_3, $KMnO_4$ usw. zu Oxalsäure oxydiert (DE L., T.). Natriumamalgam erzeugt Phloroglucin (DE L., T.). Bromwasser erzeugt Hexabromaceton (DE L., T.). Beim Versetzen mit Natriumnitrit und Essigsäure entsteht das Natriumsalz des „Dinitroseiretols" (Syst. No. 847) (DE L., T.). Bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohollösung entsteht der Methyläther des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanol-(5)-trions-(2.4.6) (Syst. No. 797) (DE L., T.).

1.3-Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (A. W. HOFMANN, *B.* **8**, 67; **11**, 332; WILL, *B.* **21**, 609, 2026). — Nadeln. F: 158° (W.), 159° (HESSE, *A.* **276**, 331). Leicht löslich in Alkalien mit grüner Farbe (W.). — Wird von Oxydationsmitteln in 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) zurückverwandelt (Ho.; W.).

1.2- oder 2.5-Dimethyläther, Iretolmonomethyläther $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man läßt eine bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigte methylalkoholische Lösung des Iretols mehrere Tage lang stehen (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2037). — Blättchen (aus Benzol). F: 87°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol. — $FeCl_3$ bewirkt eine tiefblaue Färbung der wäßr. Lösung.

1.2.3-Trimethyläther, Antiarol $C_9H_{12}O_4 = C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_3$. *V.* Im Milchsaft (Pfeilgift) von Antiaris toxicaria (Indien) (KILIANI, *Ar.* **234**, 443). — *B.* Aus dem 1.3-Dimethyläther mit CH_3I und KOH (WILL, *B.* **21**, 612). Man diazotiert 5-Amino-pyrogallol-trimethyläther und kocht die Lösung mit Schwefelsäure (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 226). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 146° (W.; K.; G., S.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in reinem Äther, sehr schwer in Wasser (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (K.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ schwach gelbgrün gefärbt (K.).

Tetramethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem 1.3-Dimethyläther mit CH_3I und KOH (WILL, *B.* **21**, 610). — Blättchen. F: 47°. Kp: 271°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Löslich in konz. Salpetersäure unter Bildung von 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4). Liefert mit Brom 4.6-Dibrom-1.2.3.5-tetramethoxy-benzol.

2-Äthyläther $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des Oxy-äthoxy-diaminobenzols (Syst. No. 1869) analog der Bildung des 2-Methyläthers (KOHNER, *M.* **20**, 938). — Nadeln. F: 220° (unkorr.).

1.2.3-Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_2(OH)(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 5-Amino-pyrogallol-triäthyläther mit KNO_2 in stark schwefelsaurer Lösung (SCHIFFER, *B.* **25**, 724). — Nadeln (aus Wasser). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1.3-Dimethyläther-2.5-diacetat $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln des 1.3-Dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 333; HESSE, *A.* **276**, 332). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 128° (Ho.; He.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Ho.).

3-Methyläther-1.2.5-triacetat $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Man reduziert 2-Oxy-6-methoxy-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (POLLAK, GANS, *M.* **23**, 956). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 103—105°.

2-Methyläther-1.3.5-triacetat $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Iretol mit Essigsäureanhydrid (KOHNER, *M.* **20**, 935). — Krystallinisch. F: 49°. Kp_{25}: 230°.

2-Äthyläther-1.3.5-triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H_2(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen des 2-Äthyläthers mit Essigsäureanhydrid (K., *M.* **20**, 939). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 74°. Kp_{17}: 232°.

4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-dimethoxy-benzol $C_8H_8O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 241. — *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) und salzsaurem Zinnchlorür (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 374; **43**, 261). — Spieße und Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 156—157° (K.).

4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-diäthoxy-benzol $C_{10}H_{12}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 241). — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 374; **43**, 261). — Blätter oder Nadeln. F: 108—109° (K.). Äußerst löslich in Alkohol (K.).

4.6-Dibrom-1.2.3.5-tetramethoxy-benzol $C_{10}H_{12}O_4Br_2 = C_6Br_2(O \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol (S. 1154) und Brom (WILL, *B.* **21**, 610). — F: 76°. — Gibt mit konz. Salpetersäure 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4).

4.6-Dinitroso-1.3.5-trioxy-2-methoxy-benzol, Dinitrosoiretol $C_7H_6O_6N_2$ = (Formel I)

I. [Benzolring: OH oben; ON· und ·O·CH₃; HO· und ·OH; NO unten]

II. HO·N:C⟨C(OH)=C·O·CH₃ … O:C—C(:N·OH)—C:O⟩

ist desmotrop mit dem Monomethyläther-dioxim des Cyclohexendioltetrons (Formel II) (Syst. No. 847).

2.5-Dioxy-1.3-bis-phenylthio-benzol, 2.6-Bis-phenylthio-hydrochinon $C_{18}H_{14}O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (POSNER, *A.* **336**, 135). — Wurde nicht in reinem Zustand erhalten. — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein zugehöriges krystallisiertes Diacetat (s. u.) (neben infolge Umlagerung entstehendem 1.4-Diacetoxy-2.5-bis-phenylthio-benzol, S. 1157).

2.5-Diacetoxy-1.3-bis-phenylthio-benzol $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Bis-phenylthio-hydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; wird von dem gleichzeitig entstehenden 1.4-Diacetoxy-2.5-bis-phenylthio-benzol durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt (POSNER, *A.* **336**, 137). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wird durch siedende alkoh. Salzsäure leicht verseift.

4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-disulfhydryl-benzol, 3.5-Dichlor-2.6-disulfhydryl-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2S_2 = C_6Cl_2(OH)_2(SH)_2$. *B.* Man kondensiert „3.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-thiosulfonsäure-(2)" und Natriumthiosulfat zu „3.5-Dichlor-hydrochinon-bis-thiosulfonsäure-(2.6)" (s. u.) und reduziert diese (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — F: 215° (B. A. S. F., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Verwendung zur Darstellung blaugrüner Schwefelfarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 178940; *C.* **1907** I, 778.

[4.6-Dichlor-2.5-dioxy-phenylen-(1.3)]-bis-thioschwefelsäure („3.5-Dichlor-hydrochinon-bis-thiosulfonsäure-(2.6)") $C_6H_4O_8Cl_2S_4 = C_6Cl_2(OH)_2(S \cdot SO_3H)_2$. *B.* Man reibt 16 Tle. Natriumsalz der „3.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-thiosulfonsäure-(2)" mit 100 Tln. Eisessig an, gibt eine Lösung von 30 g Natriumthiosulfat in ebensoviel Wasser auf einmal zu und fällt mittels KCl das Kaliumsalz (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Verwendung zur Darstellung blaugrüner Schwefelfarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 178940, 179225; *C.* **1907** I, 778.

3. ***1.2.4.5-Tetraoxy-benzol*** $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2377). — Blättchen

(aus Eisessig). Schmilzt unscharf zwischen 215° und 220°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in konz. Salzsäure und Eisessig. — Färbt sich an der Luft in wäßr. Lösung rasch braun. Oxydiert sich in alkal. Lösung rasch zu Dioxychinon. Aus der wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ Dioxychinon gefällt.

Über eine Verbindung $C_6H_6O_4$, die vielleicht als $CH_2<\substack{CO\cdot CH(OH)\\ CO \text{———} CO}>CH_2$ aufzufassen ist, vgl. Bd. II, S. 538.

1.4-Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1217) oder mit schwefliger Säure (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 280). — Farblose Nadeln (aus SO_2-haltigem Wasser). F: 166° (N., R.), 170° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Chloroform (SCH.). Löst sich in Alkali beim Erwärmen allmählich mit roter Farbe (SCH.).

Tetramethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem 1.4-Dimethyläther mit CH_3I und methylalkoholischer Kalilauge bei 100° (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 281). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 102,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in kaltem Wasser. — Salpetersäure oxydiert zu 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4).

1.4-Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1214). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 138°.

Tetraäthyläther $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem 1.4-Diäthyläther, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat und C_2H_5I bei 100° (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1214). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht anisartig.

1.4-Dipropyläther $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_2(OH)_2(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Bis-propyloxy-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (KNOEVENAGEL, BUCKEL, *B.* **34**, 3997). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Löslich in Wasser, sonst leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. — Oxydiert sich an der Luft zu 2.5-Bis-propyloxy-benzochinon-(1.4).

2.5-Diäthyläther-1.4-diacetat $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1.4-Diäthyläther durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1214). — Blättchen. F: 148°.

Tetraacetat $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2378). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 217°.

3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Hydrochloranilsäure) $C_6H_4O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Chloranilsäure (Syst. No. 798) mit wäßr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Behandeln derselben mit Zinn und Salzsäure (KOCH, *Z.* **1866**, 203; GRAEBE, *A.* **146**, 32). — Nadeln. — Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther und verd. Essigsäure. — Geht an feuchter Luft oder durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure über. Reduziert Silberlösungen. Schmeckt brennend.

3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-dimethoxy-benzol $C_8H_8O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239. — *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 374; **43**, 260). — Prismen und Säulen (aus verd. Essigsäure). F: 195—196°. Ziemlich löslich in Alkohol.

3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diäthoxy-benzol $C_{10}H_{12}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239. — *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4) durch Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 373; **43**, 260). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 151—152° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol (K.). — Wird von Natriumamalgam nicht verändert (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 168).

3.6-Dichlor-1.4-dimethoxy-2.5-diäthoxy-benzol $C_{12}H_{16}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-dimethoxy-benzol mit KOH und C_2H_5I oder aus 3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diäthoxy-benzol mit KOH und CH_3I (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 172). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 103°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Rauchende Salpetersäure erzeugt Chloranilsäuredimethyl- und -diäthyläther.

3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diisoamyloxy-benzol $C_{16}H_{24}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.6-Dichlor-2.5-bis-isoamyloxy-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 10). — Tafeln (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Ligroin.

3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diphenoxy-benzol $C_{18}H_{12}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf dem Wasserbade (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 596). — Prismen (aus

50%igem Alkohol). F: 197—198°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Chloroform.

3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-dibenzyloxy-benzol $C_{20}H_{16}O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-bis-benzyloxy-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Essigsäure (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **16**, 13). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, CS_2.

3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-äthoxy-diphenyläther $C_{14}H_8O_5Cl_6 = C_6Cl_2(OH)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_6Cl_4(OH)$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-5-äthoxy-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenyl-oxy]-benzochinon-(1.2) durch Einw. von SO_2 auf die alkoh. Lösung (JACKSON, KELLEY, *B.* **42**, 1866). — F: 173°. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat.

3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-2-äthoxy-4.5.2'-triacetoxy-diphenyläther $C_{20}H_{14}O_8Cl_6 = C_6Cl_2(O\cdot C_2H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Behandeln des 3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-äthoxy-diphenyläthers (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, KELLEY, *B.* **42**, 1867). — F: 165°.

3.6-Dichlor-1.4-diäthoxy-2.5-diacetoxy-benzol $C_{14}H_{16}O_6Cl_2 = C_6Cl_2(O\cdot C_2H_5)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diäthoxy-benzol mit Essigsäureanhydrid (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 169). — Prismen. F: 172°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraacetoxy-benzol $C_{14}H_{12}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol und Acetylchlorid bei 100° (GRAEBE, *A.* **146**, 34). — Nadeln. F: 235°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Kochende Kalilauge zersetzt langsam in chloranilsaures und essigsaures Kalium.

3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol-O¹.O⁴-bis-[crotonsäure-äthylester] $C_{18}H_{20}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2[\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als Dichlordioxyphenylen-bis-[acetessigsäure-äthylester] $C_{18}H_{20}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ beschriebenen Verbindung (Syst. No. 1490) zu.

1.4-Dioxy-2.5-bis-äthylthio-benzol, 2.5-Bis-äthylthio-hydrochinon $C_{10}H_{14}O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-äthylthio-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in siedendem Alkohol (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 158). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 49—50°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

1.4-Dioxy-2.5-bis-isoamylthio-benzol, 2.5-Bis-isoamylthio-hydrochinon $C_{16}H_{26}O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(S\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-isoamylthio-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in siedendem Alkohol (P., L., *A.* **336**, 157). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68—70°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

1.4-Dioxy-2.5-bis-phenylthio-benzol, 2.5-Bis-phenylthio-hydrochinon $C_{18}H_{14}O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(S\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (POSNER, *A.* **336**, 133). — Farblose rechteckige Täfelchen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 103°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Alkalien. — Färbt sich am Licht leicht rötlich. Wird in alkal. Lösung durch Eisenchlorid zum 2.5-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4) oxydiert.

1.4-Dioxy-2.5-bis-benzylthio-benzol, 2.5-Bis-benzylthio-hydrochinon $C_{20}H_{18}O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-benzylthio-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 153). — Farblose Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in wäßr. Alkalien.

1.4-Diacetoxy-2.5-bis-äthylthio-benzol $C_{14}H_{18}O_4S_2 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-äthylthio-hydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., L., *A.* **336**, 158). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

1.4-Diacetoxy-2.5-bis-isoamylthio-benzol $C_{20}H_{30}O_4S_2 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-isoamylthio-hydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., L., *A.* **336**, 157). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 103—106°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

1.4-Diacetoxy-2.5-bis-phenylthio-benzol $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-phenylthio-hydrochinon und Essigsäureanhydrid beim Kochen (POSNER, *A.* **336**, 134). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder viel Alkohol). F: 168—168,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. — Wird durch Alkohol + rauchende Salzsäure zu 2.5-Bis-phenylthio-hydrochinon verseift.

1.4-Diacetoxy-2.5-bis-benzylthio-benzol $C_{24}H_{22}O_4S_2 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-benzylthio-hydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid

(POSNER, LIPSKI, *A.* 336, 153). — Krystalle (aus viel siedendem Eisessig). F: 203—205°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig.

4. ***Derivate von Tetraoxybenzolen*** $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$ ***mit ungewisser Stellung der Hydroxylgruppen.***

1.2.3-Trioxy-x-phenylsulfon-benzol, Phenyl-[vic.-trioxy-phenyl]-sulfon $C_{12}H_{10}O_5S = C_6H_2(OH)_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die Lösung von 5 g Pyrogallol und 15 g Benzolsulfinsäure in 200 ccm Wasser (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* 29, 2026). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 166°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt.

1.4-Dioxy-x.x-disulfhydryl-benzol vom Schmelzpunkt 190—192°, x.x-Disulfhydryl-hydrochinon vom Schmelzpunkt 190—192° $C_6H_6O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(SH)_2$. *B.* Durch Reduktion von „α-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" (s. u.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* 1906 II, 1466). — Farblose Blättchen. F: 190—192°.

„α-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" $C_6H_6O_8S_4 = C_6H_2(OH)_2(S \cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus Chinon und Natriumthiosulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* 1906 II, 1466). — Bei der Reduktion entsteht das entsprechende Dimercaptan (s. o.). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

1.4-Dioxy-x.x-disulfhydryl-benzol vom Schmelzpunkt 163—166°, x.x-Disulfhydryl-hydrochinon vom Schmelzpunkt 163—166° $C_6H_6O_2S_2 = C_6H_2(OH)_2(SH)_2$. *B.* Durch Reduktion der „β-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" (s. u.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* 1906 II, 1466). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 163—166°.

„β-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" $C_6H_6O_8S_4 = C_6H_2(OH)_2(S \cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus „Chinonmonothiosulfonsäure" mit Natriumthiosulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* 1906 II, 1466). — Geht bei der Reduktion in das entsprechende Dimercaptan (s. o.) über. — Kaliumsalz. Weiße Nadeln. Schwer löslich.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_7H_8O_4$.

1. ***2.3.4.6-Tetraoxy-1-methyl-benzol, 2.3.4.6-Tetraoxy-toluol*** $C_7H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_4$ (s. auch No. 2).

4-Methyläther $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-5-methoxy-2-methylbenzochinon-(1.4) durch $SnCl_2$ (KONYA, *M.* 21, 430). — Weiße Krystalle, die sich bei 134° rasch oxydieren. Leicht löslich in Wasser und Essigester, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

4-Methyläther-2.3.6-triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen des 4-Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (KONYA, *M.* 21, 431). — Krystalle (aus Essigester). F: 174°.

2. ***2.3.4.5- oder 2.3.4.6-Tetraoxy-1-methyl-benzol, 2.3.4.5- oder 2.3.4.6-Tetraoxy-toluol*** $C_7H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_4$ (s. auch No. 1). *B.* Durch Verseifen des Tetraacetates mit Methylalkohol und etwas Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* 311, 352). — Weißes Krystallpulver (aus Toluol). F: 170—171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Toluol. — Färbt sich durch Oxydation bald braun. — Die wäßr. Lösung wird durch Natronlauge intensiv grün, beim Schütteln mit Luft alsdann dunkelblau.

Tetraacetat $C_{15}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* 311, 351). — Weißes Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. ***2.3.5.6-Tetraoxy-1-methyl-benzol, 2.3.5.6-Tetraoxy-toluol*** $C_7H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_4$.

Tetraacetat $C_{15}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (FICHTER, *A.* 361, 401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge an der Luft 3.6-Dioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4).

4-Nitro-2.3.5.6-tetraoxy-1-methyl-benzol $C_7H_7O_6N = CH_3 \cdot C_6(NO_2)(OH)_4$. *B.* Aus den Alkalisalzen des 5-Nitro-3.6-dioxy-2-methyl-benzochinons-(1.4) durch Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] 39, 361). — Schwarze Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 157—162° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Äther. — Oxydiert sich in wäßr. Lösung an der Luft rasch zu 5-Nitro-3.6-dioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4). Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure, HCN, CO_2 u. a. m.

2.5-Dioxy-3.6-bis-phenylthio-1-methyl-benzol $C_{19}H_{16}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Bis-phenylthio-2-methyl-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub und wenig Eisessig in siedendem Alkohol (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 161). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

2.5-Dioxy-3.6-bis-benzylthio-1-methyl-benzol $C_{21}H_{20}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_2(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3 oder 6-Benzylthio-2-methyl-benzochinon-(1.4) und 1 Mol.-Gew. Benzylmercaptan beim Erhitzen in Eisessiglösung bis zur Entfärbung (P., L., *A.* **336**, 164). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Alkalien. — Gibt bei der Oxydation das zugehörige Chinon.

2.5-Diacetoxy-3.6-bis-phenylthio-1-methyl-benzol $C_{23}H_{20}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-3.6-bis-phenylthio-1-methyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., L., *A.* **336**, 161). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

2.5-Diacetoxy-3.6-bis-benzylthio-1-methyl-benzol $C_{25}H_{24}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-3.6-bis-benzylthio-1-methyl-benzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., L., *A.* **336**, 165). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 116° bis 117°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Eisessig.

4. ***3.4.5.1¹-Tetraoxy-1-methyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-benzylalkohol, Gallusalkohol*** $C_7H_8O_4 = C_6H_2(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

3.4.5-Trimethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O \cdot CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man fügt zu einer kalten Lösung von 20 g Trimethyläthergallussäureamid in 2 l Wasser und 600 ccm Alkohol allmählich 1 kg $2^1/_2$%iges Natriumamalgam hinzu und hält die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure stets stark sauer; die abgegossene Lösung filtriert man vom 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil, das in nicht unerheblicher Menge bei der Reaktion entstanden ist, ab, dampft das Filtrat ein, filtriert das als zweites Nebenprodukt entstandene Hexamethoxy-hydrobenzoin ab und schüttelt das Filtrat mit Äther; die äther. Lösung dampft man ein, löst das hinterbleibende Öl in wenig Äther und destilliert zur völligen Reinigung im Vakuum (MARX, *A.* **263**, 252; HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3636). — Öl. Kp_{25}: 228° (unkorr.) (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot (M.).

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_4$.

1. ***2.4.5.1¹-Tetraoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, α-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(OH)_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

α.α'-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-diäthyläther $C_{22}H_{30}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_3)]_2O$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Umsetzen von Methylmagnesiumjodid mit Asarylaldehyd $(CH_3 \cdot O)_3^{2.4.5}C_6H_2(CHO)^1$ und Zerlegen des Produktes mit Eis + verd. Schwefelsäure (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5°.

2. ***2.4.5.6-Tetraoxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.5.6-Tetraoxy-m-xylol*** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6(OH)_4$. *B.* Durch Reduktion des 3.5-Dioxy-2.6-dimethyl-benzochinons-(1.4) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (BRUNNMAYR, *M.* **21**, 10). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 189° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin. Wird durch konz. Kalilauge schmutziggrün, auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt.

4-Methyläther $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6(OH)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monomethyläther des 3.5-Dioxy-2.6-dimethyl-benzochinons-(1.4) durch Zinnchlorür und Salzsäure (BOSSE, *M.* **21**, 1028). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 638; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 670). F: 125° (unkorr.) (B.).

4-Methyläther-2.5.6-triacetat $C_{15}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_6(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 4-Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (BOSSE, *M.* 21, 1029). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Tetraoxy-m-xylol und Essigsäureanhydrid (BRUNNMAYR, *M.* **21**, 12). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 154° (unkorr.). Leicht löslich in Äther und in siedendem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3. ***2.3.5.6-Tetraoxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.3.5.6-Tetraoxy-p-xylol*** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6(OH)_4$.

2.5-Diacetat $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3)_2C_6(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diacetat des 3.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzochinons-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (FICHTER, *A.* **361**, 378). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 223°.

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 3.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) beim Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (FICHTER, *A.* **361**, 379). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 242°.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_4$.

1. ***2.4.5.1¹-Tetraoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, α-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-propylalkohol, α-Oxy-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

1²-Brom-2.4.5.1¹-tetramethoxy-1-propyl-benzol, β-Brom-α-methoxy-α-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{19}O_4Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von 0,75 g Natrium, gelöst in 20 g Methylalkohol, auf 5 g Asarondibromid $(CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr)^1C_6H_2(O\cdot CH_3)_3^{2.4.5}$ (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 100). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

2. ***3.4.1¹.1²-Tetraoxy-1-propyl-benzol, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylenglykol, α.β-Dioxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethyläther, Methylisoeugenolglykol $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen (s. u.) beim Behandeln von Isoeugenolmethyläther mit $KMnO_4$ bei 0° (KOLOKOLOW, Ж. **29**, 24; *C.* **1897** I, 915) oder mit Mercuriacetat (BERNARDINI, BALBIANO, *G.* **36** I, 279; BA., PAOLINI, *B.* **36**, 3582).

α-Form. Plättchen (aus Äther). Rhombisch (?) (WULF, Ж. **29**, 29). F: 123° (K.), 120—121° (BE., BA.; BA., PA., *B.* **36**, 3582). Löst sich viel schwerer in Wasser, Alkohol und Äther als die β-Form (K.). — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Veratrumsäure und in Gegenwart von Kali [3.4-Dimethoxy-phenyl]-glyoxylsäure (K.). Bei 4-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 150—160° entsteht Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton (BA., PA., *G.* **36** I, 299; BA., Privatmitteilung). Gibt beim Acetylieren das 3.4-Dimethyläther-1¹.1²-diacetat (s. u.) (K.). Liefert mit Phenylisocyanat die Verbindung $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (BE., BA.).

β-Form. *B.* s. oben. Entsteht in weit größerer Menge. als die α-Form (K.). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch (GLINKA, Ж. **29**, 26). F: 88—88,25°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Siedet unzersetzt im Vakuum. Geht hierbei, wie auch beim Erhitzen auf 160—170° nicht in die α-Form über. — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Veratrumsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht das 3.4-Dimethyläther-1¹.1²-diacetat (s. u.).

3.4-Dimethyläther-1¹.1²-diacetat $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die α- oder auf die β-Form des Methylisoeugenolglykols (K.). Aus der β-Form des Methylisoeugenolglykols und Acetylchlorid (K.). — Flüssig. Kp_{14}: 208—209°. D_0^{17}: 1,159. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser die α-Form des Methylisoeugenolglykols.

5-Brom-4.1¹-dioxy-3.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol $C_{11}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.1²-Dibrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol durch Einw. von Natriummethylat (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 121). — Farblose Krystalle. F: 134—135°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroin.

5-Brom-4-oxy-3.1¹.1²-trimethoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{17}O_4Br = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf 5.1²-Dibrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 120). Durch Einw. von überschüssigem Natriummethylat (1,2 oder 4 At.-Gew. Natrium enthaltend) auf Bromisoeugenol-dibromid (1 Mol.-Gew.) (A., M.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 81—83°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst leichter löslich.

3. ***3.4.1².1³-Tetraoxy-1-propyl-benzol, γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylenglykol, β.γ-Dioxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Eugenolmethyläther und 1%iger Kaliumpermanganatlösung (WAGNER, WOITOSSEWITSCH, *B.* **24**, 3490). — Nadeln. F: 68—69°.

3.4-Dimethyläther-1².1³-diacetat $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{10}: 248° (WA., WOIT., *B.* **24**, 3490).

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***2.4.5.1[1]-Tetraoxy-1-butyl-benzol, Propyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, α-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-butylalkohol, α-Oxy-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.5-Trimethyläther $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes aus Asarylaldehyd und Propylmagnesiumjodid mit verd. Schwefelsäure (Széki, *C.* **1909** II, 1330). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 84°. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

2. ***2.3.5.6-Tetraoxy-1.4-diäthyl-benzol*** $C_{10}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2C_6(OH)_4$.

2.5-Diacetat $C_{14}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_2C_6(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Diacetoxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (Fichter, Willmann, *B.* 37, 2387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. — Läßt sich leicht oxydieren und verseifen.

Tetraacetat $C_{18}H_{22}O_8 = (C_2H_5)_2C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dioxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig (F., W., *B.* 37, 2387). — Blättchen (aus Alkohol). F: 213°.

6. 2.3.5.6-Tetraoxy-1.4-diisopropyl-benzol $C_{12}H_{18}O_4 = [(CH_3)_2CH]_2C_6(OH)_4$.

Tetraacetat $C_{20}H_{26}O_8 = [(CH_3)_2CH]_2C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub, Eisessig und Acetanhydrid (Fichter, Willmann, *B.* 37, 2389). — Blättchen (aus Alkohol). F: 245°.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_4$.

1. ***2.3.4.5-Tetraoxy-1-propenyl-benzol, α-[2.3.4.5-Tetraoxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H(OH)_4$.

2.5-Dimethyläther-3.4-diacetat $C_{15}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Petersilien-Isoapiol (Syst. No. 2718) mit methylalkoholischer Kalilauge bei 140° und acetyliert das entstehende phenolartige Produkt (Bartolotti, *G.* **22** I, 559; vgl. Ciamician, Silber, *B.* **29**, 1802). — Krystalle. F: 125—126° (B.).

2. ***3.4.5.1[3]-Tetraoxy-1-propenyl-benzol, γ-Oxy-α-[3.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.5-Dimethyläther-4-glykosid, Syringin $C_{17}H_{24}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 4776.

3. ***2.3.4.5-Tetraoxy-1-allyl-benzol, γ-[2.3.4.5-Tetraoxy-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{10}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(OH)_4$.

Tetramethyläther $C_{13}H_{18}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_4$. *V.* Im französischen Petersilienöl (Thoms, *B.* 41, 2760). — Tafeln. F: 25°. D^{25}: 1,087. n_D^{25}: 1,51462. — Liefert mit $KMnO_4$ in Wasser 2.3.4.5-Tetramethoxy-benzoesäure. Kocht man mit alkoh. Kalilauge, hydriert darauf mit Natrium und behandelt mit HNO_3 in Eisessig, so entsteht 4-Nitro-2.3.5-trimethoxy-1-propyl-benzol.

2. 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetraoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$.

Darst. Man erwärmt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. x.x-Dichlor-x.x-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 972) in wäßr. Alkohol mit 3—4 Mol.-Gew. Kali, säuert die filtrierte Lösung mit Salzsäure an, gibt NaCl hinzu und schüttelt mit Äther aus (Neuhoff, *A.* **136**, 344). — Prismen. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Schmilzt in gelinder Wärme. Nicht unzersetzt destillierbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Löst sich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung wird durch Bleilösung und Silberlösung gefällt. Gibt bei der Oxydation mit sehr verd. Salpetersäure „Naphthoxalsäure" $C_{10}H_8O_6$ (?) (S. 1162). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr entsteht Naphthalin. — $Pb_2C_{10}H_8O_4$ (bei 100°). Niederschlag. Zieht an der Luft CO_2 an.

„Naphthoxalsäure“ $C_{10}H_8O_6$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit sehr verd. Salpetersäure (NEUHOFF, *A.* **136**, 347). — Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Sublimiert unzersetzt in monoklinen Säulen. — Das Bariumsalz krystallisiert und ist in Wasser leicht löslich. — Silbersalz. Amorpher, hellgelber Niederschlag.

5. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$.

1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin-dihydrid-(x.x). 1.2.5.8-Tetraoxy-x.x-dihydronaphthalin $C_{10}H_{10}O_4 = C_{10}H_6(OH)_4$. *B.* Bei der Reduktion von Naphthazarin mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1458). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu Naphthazarin.

6. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin, Leukoisonaphthazarin*** $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Isonaphthazarin (Syst. No. 801) mit 3 Tln. Zink und 20 Tln. verd. Schwefelsäure bis zur Lösung und kühlt auf 0° ab (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 16). Bei der Einw. von NO_2 auf Naphthalin bei Wasserbadtemperatur, neben anderen Produkten (LEEDS, *Am. Soc.* **2**, 285). — Farnkrautartige Krystalle (aus Benzol); weiße Blättchen (aus absol. Äther durch Benzin). F: 225° (L.). Leicht löslich in Wasser und in organischen Mitteln, außer in Benzol und Benzin (Z., O.). — Leicht zersetzlich (Z. O.). Oxydiert sich, besonders in alkal. Lösung leicht zu Isonaphthazarin (Z., O.). Durch Reduktion entsteht 1.2.3-Trioxy-naphthalin (Z., O.).

3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}CO\\ CH(OH)\cdot CH\cdot OH\end{matrix}>$, s. Syst. No. 800.

1.2.3.4-Tetraacetoxy-naphthalin $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 17). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

2. ***1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin, Leukonaphthazarin*** $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$. *B.* Beim Kochen von Naphthazarin (Syst. No. 801) mit Alkohol und salzsaurem $SnCl_2$ (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 37). Siehe auch unten das Tetraacetat. — *Darst.* aus rohem Naphthazarin: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129074; *C.* **1902** I, 691. — Nadeln oder Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 154° (unter Rotfärbung) (Z., SCH.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin, sehr schwer in Wasser (Z., SCH.). Die verd. Lösungen fluorescieren grünlich (Z., SCH.). — Geht in alkal. Lösung rasch in Naphthazarin über (Z., SCH.). Dieses entsteht auch durch Einw. von Eisenchlorid (Z., SCH.). Kondensiert sich mit aromatischen Aminen und deren Substitutionsprodukten zu Leukoverbindungen, die durch Oxydation und Sulfurierung in blaue bis grünblaue Wollfarbstoffe übergehen (BAYER & Co., D. R. P. 94395; *C.* **1898** I, 357). Leukonaphthazarin zieht auf Wolle direkt und liefert auf metallgebeizter Faser durch Nachbehandlung mit Chromsäure echte schwarze Lacke (B. A. S. F., D. R. P. 129074; D. R. P. 138092; *C.* **1902** I, 691; **1903** I, 105).

Tetramethyläther $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_4(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin in Methylalkohol mit Dimethylsulfat und KOH (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1658). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 170°. Leicht löslich in Eisessig, Toluol und Xylol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3.6-Dimethoxy-phthalsäure und deren Anhydrid.

Tetraacetat $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 38). Beim Kochen von Naphthazarin mit Essigsäureanhydrid, geschmolzenem Natriumacetat und Zinkstaub (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 3463; LIEBERMANN, *B.* **28**, 1457). — Blättchen, Täfelchen oder flache Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 277° bis 279° unter Zers. (SCHU., M.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln (SCHU., M.).

6.7-Dichlor-1.2.5.8-tetraoxy-naphthalin $C_{10}H_6O_4Cl_2$ = (Formel I)

I. (Naphthalinring mit OH, OH, —OH, Cl—, Cl—, OH) II. (Ring mit CO, ClHC, ClHC, CO, OH, —OH)

Vgl. hierzu 2.3-Dichlor-5.6-dioxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Naphthazarin-dichlorid (Formel II), Syst. No. 800.

3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraoxy-naphthalin $C_{10}H_4O_4Cl_4 = C_{10}Cl_4(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln des Tetrachlornaphthazarins oder 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalins in Eisessiglösung mit $SnCl_2$ (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 49).

Tetraacetat $C_{18}H_{12}O_8Cl_4 = C_{10}Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von Tetrachlornaphthazarin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkstaub (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 49). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich.

2. 3.5.6.8- oder 3.5.7.8-Tetraoxy-1-methyl-naphthalin $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_{10}H_3(OH)_4$.

2.4-Dibrom-3.5.6.8- oder 3.5.7.8-tetraacetoxy-1-methyl-naphthalin $C_{19}H_{16}O_8Br_2 = CH_3\cdot C_{10}HBr_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Diese früher so formulierte Verbindung ist von ROHDE, DORFMÜLLER (*B.* 43, 1366) als 2.4-Dibrom-3.5.8-triacetoxy-1-methyl-naphthalin erkannt und als solches auf S. 1135 eingeordnet worden.

7. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Verschmelzen von 4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 90341; *Frdl.* 4, 230). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 222° (B. & Co.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Aceton (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2822). — Verhalten bei der Bromierung: R. M., D. Durch Kondensation mit Phthalsäureanhydrid entsteht ein Farbstoff, dessen Natriumsalz Wolle blaurot färbt (B. & Co.).

Tetraacetat $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Acetylchlorid (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2823). — Nadeln (aus Äther). F: 120°. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform.

x.x-Dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl, Dibromdiresorcin $C_{12}H_8O_4Br_2 = C_{12}H_4Br_2(OH)_4$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl mit Zinkstaub (R. M., D., *B.* **42**, 2820). — Blaßrote Nadeln (aus Chloroform); Krystalle mit 1 Mol. Wasser (aus heißem Wasser). F: 195°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton; löslich in Alkalien.

Tetraacetat $C_{20}H_{16}O_8Br_2 = C_{12}H_4Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem x.x-Dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl durch Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (R. M., D., *B.* **42**, 2820). — Nadeln (aus Äther). Beginnt bei 148° zu sintern, ist bei 154° geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol.

3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl, Dichlordibromdiresorcin $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2 = (HO)_2C_6HClBr\cdot C_6HClBr(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion der Verbindung $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CClBr\cdot CO}{CBr{=}CH}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CClBr}{CH{=}CBr}{>}CO$ (Syst. No. 719) oder der Verbindung $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2\cdot CO}{CBr:CH}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl_2}{CH:CBr}{>}CO$ (ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 802; vgl. BENEDIKT, *M.* **4**, 229). — Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 271° (Z., SCH.), 265° (B.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl, Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_6O_4Br_4 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot C_6HBr_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 798. — *B.* Aus der Verbindung $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_2\cdot CO}{CBr:CH}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr_2}{CH:CBr}{>}CO$ durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff (BENEDIKT, *M.* **1**, 352) oder mit Zinn und Salzsäure (B., *B.* **11**, 2170; Z., SCH.)

oder mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin (R. MEYER, DESAMARI, *B.* 41, 2443). Aus 1 Mol.-Gew. 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl in Eisessig durch 8 At.-Gew. Brom (R. M., D., *B.* 42, 2823). — Nadeln (aus Eisessig). F: 280° (R. M., D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (B., *B.* 11, 2170). Löst sich unzersetzt in verd. Kalilauge (B., *M.* 1, 353) unter Dunkelfärbung (R. M., D., *B.* 41, 2444); die Lösung in Ammoniak ist farblos (R. M., D., *B.* 41, 2444). — Gibt mit Brom in Essigsäure wieder die Verbindung $C_{12}H_2O_4Br_6$, mit Chlor in Essigsäure die Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_2Br_4$ (Z., SCH.). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in ein Produkt über, das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl liefert (B., *B.* 11, 2171). Geht beim Kochen seiner alkoh. Lösung mit Zinkstaub in das Dibromdiresorcin (S. 1163) über (R. M., D., *B.* 42, 2820). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung einen braunen Farbstoff (R. M., D., *B.* 42, 2818).

Tetraacetat $C_{20}H_{14}O_8Br_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6HBr_2\cdot C_6HBr_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-dioxy-diphenyl durch Erhitzen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (R. MEYER, DESAMARI, *B.* 42, 2817) oder durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 353). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 195° (B.; R. M., D.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (B.).

2. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenyl, Di-[hydrochinon]*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron; man trägt die erkaltete Schmelze in verd. Schwefelsäure ein und extrahiert mehrmals mit Äther; die ersten vier Auszüge enthalten das gesamte entstandene Di-[hydrochinon] neben einem Teil anderer Reaktionsprodukte und dem gesamten unverändert gebliebenen Hydrochinon; man verdunstet den Äther, nimmt den Rückstand in Wasser auf, versetzt die filtrierte Lösung mit etwas Bleizuckerlösung, filtriert nochmals, fällt durch Bleizucker-Bleiessiglösung das Oxyhydrochinon und das Hexaoxy-diphenyl, und schließlich durch Zugabe von Bleiessig zu dem Filtrat — das Di-[hydrochinon], wobei das Hydrochinon in Lösung bleibt; man zersetzt das erhaltene Bleisalz mit H_2S, extrahiert die Lösung mit Äther, verdunstet diesen und krystallisiert den gewaschenen und gereinigten Rückstand um (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 590, 600). In eine wäßr. Suspension von Dichinon $HC{<}{CH\cdot CO \atop CO\cdot CH}{>}C\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}CH$ (Syst. No. 720) leitet man bis zur Sättigung SO_2 ein (HALE, ROBERTSON, *Am.* 39, 693). — Farblose Prismen (aus SO_2-haltigem Wasser). F: 237° (unkorr.) (Zers.) (B., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton; löslich in Äther, heißem Wasser; schwer löslich in Chloroform, Benzol; unlöslich in Ligroin (H., R.). Schmeckt süß (B., SCH.; H., R.). Wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ rot gefärbt (B., SCH.; H., R.); hierbei entsteht die Verbindung $C_{12}H_6(:O_2)(OH)_2$ (Syst. No. 802) und bei Anwendung von überschüssigem $FeCl_3$ das Dichinon (B., SCH.).

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenyl $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Jodhydrochinon-dimethyläther und Kupfer auf 215—260° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* 332, 69). — Schwach gefärbte Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt bei längerem Kochen mit 50%iger Bromwasserstoffsäure und einigen Körnchen Zinnchlorür das Di-[hydrochinon].

3. ***2.6.2'.6'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.5.3'.5'-Tetranitro-2.6.2'.6'-tetraoxy-diphenyl, Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6O_{12}N_4 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dinitro-resorcin-diazoniumhydroxyd-(2) (Syst. No. 2199) mit wäßr. Kalilauge; man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absol. Alkohol; aus der Lösung krystallisiert zunächst Tetranitrodiresorcin und dann 4.6-Dinitro-resorcin (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* 2, 329). — Krystallkörner. F: 268°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig. Krystallisiert unverändert aus kochender Salpetersäure. — $K_2C_{12}H_4O_{12}N_4$. Glänzende rote Nadeln. Versetzt man die Lösung mit KOH, so erhält man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

4. ***2.3.2'.3'- oder 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Dibrenzcatechin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ (s. auch No. 6). *B.* Beim Schmelzen von 3.3'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2' oder 4.4') (Syst. No. 1568) mit überschüssigem Ätzkali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Krystallinisch. Sehr zersetzlich, läßt sich jedoch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Zers. der Hauptmasse zu einem kleinen Teil sublimieren. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz einer geringen Menge verd. Sodalösung dunkelblau, bei mehr Sodalösung violett und endlich rot wird (empfindliche Reaktion).

5. ***3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER,

B. **12**, 418, 505) oder bei der Darst. von Phloroglucin durch Schmelzen von Resorcin mit Natron (BA., SCH., *B.* **12**, 503; BENEDIKT, *M.* **1**, 355). — *Darst.* Man schmilzt Resorcin mit überschüssigem Natron, bis alles Resorcin zersetzt ist, zerlegt dann die Schmelze mit verd. Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus; der Äther wird verdunstet und der Rückstand mit 7—8 Tln. Wasser gekocht; man läßt die Lösung auf 30° erkalten, filtriert und krystallisiert das anschießende Diresorcin aus Wasser um (BE., JULIUS, *M.* **5**, 177). — Mikroskopische Prismen oder lange, flache Nadeln mit $2H_2O$ (BA., SCH.). Wird bei 100° wasserfrei (BA., SCH.). Schmilzt bei 310° (BE., J., *M.* **5**, 178). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (BA., SCH.), fast unlöslich in Eisessig (BE., *M.* **1**, 355). Wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt (BA., SCH.). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl (BA., SCH.). Verhalten bei der Bromierung: R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2821. Konz. Schwefelsäure erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur eine Disulfonsäure, bei 150—160° ein Sulfon $C_{12}H_8O_3S$ (Syst. No. 2439) (SELCH, *M.* **14**, 3). Diresorcin liefert mit Kali und C_2H_5I Diresorcintetraäthyläther, Äthyldiresorcintetraäthyläther und andere Produkte (PUKALL, *B.* **20**, 1143; HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 415). Gibt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung (BA., SCH.). Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Diresorcin mit 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1—2 ccm Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht eine blauviolette Lösung (H., Z., *M.* **11**, 422).

Tetraäthyläther $C_{20}H_{26}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diresorcin, KOH und C_2H_5I (PUKALL, *B.* **20**, 1143). — Blätter (aus Alkohol). F: 110°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther.

Tetraacetat $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Diresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, JULIUS, *M.* **5**, 178). — Prismen (aus Alkohol). F: 157—159° (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 420).

x.x.x.x-Tetrabrom-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl, Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_6O_4Br_4 = C_{12}H_2Br_4(OH)_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf das in CS_2 suspendierte Diresorcin (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2821). — Nadeln (aus Wasser). F: 187—195°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol.

Tetraacetat $C_{20}H_{14}O_8Br_4 = C_{12}H_2Br_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus x.x.x.x-Tetrabrom-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (R. M., D., *B.* **42**, 2822). — Nadeln (aus Äther). F: 170°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzin, schwer in Äther.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl, Hexabromdiresorcin $C_{12}H_4O_4Br_6 = (HO)_2C_6Br_3\cdot C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen einer äther. Bromlösung in eine äther. Lösung von Diresorcin (BENEDIKT, *M.* **1**, 355). Aus Diresorcin in Eisessig oder Alkohol durch Zutröpfeln von Brom (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2821). — Tetraeder (aus Äther). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt; färbt sich bei 180° dunkel (R. M., D.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Eisessig (R. M., D.).

Tetraacetat $C_{20}H_{12}O_8Br_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Br_3\cdot C_6Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hexabromdiresorcin und Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* **1**, 356) oder mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2821). — Sechsseitige Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unscharf zwischen 259° und 264° (R. M., D.). Fast unlöslich in Alkohol (B.).

„Dekabromdiresorcin" $C_{12}O_4Br_{10} = Br_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr_2}{CO\cdot CBr}}{>}C\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_2\cdot CO}{CBr\cdot CO}}{>}CBr_2$ s. Syst. No. 718.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl, Hexanitrodiresorcin $C_{12}H_4O_{16}N_6 = (HO)_2C_6(NO_2)_3\cdot C_6(NO_2)_3(OH)_2$. *B.* Man erwärmt das Tetraacetat des Diresorcins mit rauchender Salpetersäure (BENEDIKT, JULIUS, *M.* **5**, 178). — Gelbe glänzende Krystalle. Verpufft bei etwa 230°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

6. Derivate von ***Dibrenzcatechinen*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ ***ungewisser Struktur.***

„Tetraguajachydrochinon" $C_{28}H_{26}O_8 = [HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O-]_2$ (?), seinen Dimethyläther und Diacetat, sowie **„Tetraguajacchinon"** $C_{28}H_{24}O_8 =$
$\overline{O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O}$ (?) s. S. 770—771.

Monomethyläther eines Pentachlordibrenzcatechins $C_{13}H_7O_4Cl_5 = (HO)_2C_6HCl_2\cdot C_6Cl_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ oder $(HO)_2C_6Cl_3\cdot C_6HCl_2(OH)O\cdot CH_3$. *B.* Aus der durch Oxydation von Trichlorguajacol mit Salpetersäure entstehenden Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$ (s. S. 783) in alkoh. Lösung durch Einw. von SO_2 (COUSIN, *C. r.* **131**, 54). — Farblose prismatische Krystalle (aus Benzol). F: 166—167°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und heißem

Benzol. — HNO_3 regeneriert die Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$. $FeCl_3$ ruft in der alkoh. Lösung eine grüne, durch wenig Alkali in Violett übergehende Färbung hervor.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-x.x.x'.x'-tetraoxy-diphenyl, Tetrabromdibrenzcatechin $C_{12}H_6O_4Br_4 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Man reduziert die durch Oxydation von Tribromguajacol entstehende Verbindung $C_{13}H_4O_4Br_4$ (s. S. 786) mit Essigsäure und Natriumdisulfit (COUSIN, *C. r.* 131, 901). — Farblose prismatische Krystalle (aus Benzol). F: 170° bis 172°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Äther. Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid grün, nach Zugabe von wenig Alkali violett gefärbt.

Dimethyläther eines Dinitrodibrenzcatechins $C_{14}H_{12}O_8N_2 = CH_3 \cdot O \cdot (HO)C_6H_2(NO_2) \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus guajacolsulfonsaurem Kalium (Syst. No. 1563) durch Salpetersäure (D: 1,2) und das gleiche Volum Wasser, neben Dinitroguajacol (KÜHLING, *B.* 38, 3008). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol durch Wasser). F: 283° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol; löslich in Alkalien mit roter Farbe.

7. ***Asymm. (?) x.x.x'.x'-Tetraoxy-diphenyl, Sappanin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, DESAMARI, *B.* 42, 2816. — *B.* Entsteht neben Resorcin und etwas Brenzcatechin beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit der 3-fachen Menge Ätznatron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus heißem Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser (SCHR.). F: 201—202° (unkorr.) (BARTH, SCHR., *B.* 12, 506). Destilliert fast unzersetzt (SCHR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol (SCHR.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelkirschrot und durch unterchlorigsaures Alkali dunkel-grasgrün gefärbt (SCHR.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (SCHR.). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl (BA., SCHR.). Wird von Salpetersäure leicht in Styphninsäure (S. 830—831) übergeführt (SCHR.).

Tetraacetat $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Sappanin und Acetylchlorid (SCHREDER, *B.* 5, 574). — Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser.

Pentabromsappanin $C_{12}H_5O_4Br_5$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Sappanin mit Brom (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Eisessig.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-ditan, Methylendiresorcin*** $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Resorcin und Formaldehyd (CARO, *B.* 25, 947). — *Darst.* Man gibt 3,5 g 40%ige Formaldehydlösung zu einem erkalteten Gemisch von 65 g Wasser, 10 g Resorcin und 35 g konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, KOCH, *B.* 27, 2887). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen (C.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in Alkalien (C.). — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Resorcin und Kresorcin, neben anderen Produkten (LUTHER, *Ar.* 244, 561). — Verwendung zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen (OEHLER, D. R. P. 167429; *C.* 1906 I, 1126).

2. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenylmethan, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-ditan, Methylen-di-[hydrochinon]*** $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Hydrochinon in Wasser mit Formaldehyd durch konz. Salzsäure (SCHORIGIN, Ж. 39, 1105; *C.* 1908 I, 824). — Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Äther, Aceton, Benzol; schwer löslich in heißem Alkohol und in Wasser, leicht in Alkalien. Die Lösung in Wasser ist grün. — Die alkal. Lösung absorbiert den Luftsauerstoff.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenylmethans mit Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im CO_2-Strom (SCH., Ж. 39, 1107; *C.* 1908 I, 824). — Hellgelbes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen im Vakuum, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalien, sonst unlöslich.

3. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-ditan, Methylendibrenzcatechin*** $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 5 Tln. Brenzcatechin in 50 Tln. Wasser mit 1 Tl. 40%iger Formaldehydlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure (CARO, *B.* 26, 255; vgl. SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* 1908 II, 1022; NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* 41, 81; DRABBLE, NIERENSTEIN, *Chemical Abstracts* 1907, 1146). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 220° (Zers.) (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien (C.).

4. ***2.4.5.α-Tetraoxy-diphenylmethan, 2.4.5.α-Tetraoxy-ditan, Phenyl-[2.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.5-Trioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α.α'-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-dibenzyläther $C_{32}H_{34}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Umsetzung von Asarylaldehyd mit Phenylmagnesiumjodid in stark gekühltem Äther-Benzol und Zerlegen des gelben unlöslichen Produktes mit Eis und verd. Schwefelsäure (FABINYI, SZÉKI, *B.* 39, 1219). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + etwas Ligroin). F: 210°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Benzol, Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rot. Die beim Schütteln mit konz. Salzsäure auftretende Rotfärbung geht nach 24-stdg. Stehen in Blau über.

5. ***2.4.6.α-Tetraoxy-diphenylmethan, 2.4.6.α-Tetraoxy-ditan, Phenyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.6-Trioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6-Trimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon (Syst. No. 802) mit Dimethylsulfat und Alkali und Kochen des entstandenen Trimethoxybenzophenons mit Zinkstaub und alkoh. Kali (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 39, 4017). — Prismen. F: 124—126°. — Gibt bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4). Liefert mit Dimethylsulfat 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-triphenylmethan. — H_2SO_4 färbt orangerot; die Lösung in Alkohol, mit etwas HCl versetzt, wird im Sonnenlicht violettrot.

Tetramethyläther $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat auf den 2.4.6-Trimethyläther (s. o.) und Umlösen des Reaktionsproduktes aus Methylalkohol (v. K., L., *B.* 39, 4021). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 79—80°.

2.4.6-Trimethyläther-α-äthyläther $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat auf den 2.4.6-Trimethyläther (s. o.) und Umlösen des Reaktionsproduktes aus Alkohol (v. K., L., *B.* 39, 4021). — Nadeln. F: 72° bis 73°.

6. ***x.x.x'.x'-Tetraoxy-diphenylmethan, x.x.x'.x'-Tetraoxy-ditan*** $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ oder ***x.x.x'.x'-Tetraoxy-x-methyl-diphenyl, [x.x-Dioxy-phenyl]-[x.x-dioxy-tolyl]*** $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Schmelzen von 1 Tl. Orcin mit 6 Tln. Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 646). — Nadeln. Bräunt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_4$.

1. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-dibenzyl, α.β-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_4 = [-CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2]_2$.

Tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8 = [-CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Man behandelt 2.4-Dioxydithiobenzoesäure $(HO)_2C_6H_3 \cdot CS_2H$ (Syst. No. 1105) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge oder mit Zinkstaub in konz. Natronlauge und acetyliert das Reaktionsprodukt (SCHALL, *J. pr.* [2] 54, 416). — Pulver (aus Essigsäure). F: 105—112°.

x.x'-Dibrom-2.4.2'.4'-tetraacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{20}O_8Br_2 = [-CH_2 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Man reduziert 2.4-Dioxy-dithiobenzoesäure mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge oder mit Zinkstaub in konz. Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt erst mit überschüssigem Brom und dann mit Essigsäureanhydrid (SCHALL, *J. pr.* [2] 54, 417). — Pulver (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 215° bis 220°.

2. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-dibenzyl, α.β-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_4 = [-CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2]_2$.

3.3'-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = [-CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Divanillyldisulfid (S. 1113) beim Erhitzen mit Kupferpulver für sich oder in Xylollösung (MANCHOT, ZAHN, *A.* 345, 328). — Nadeln (aus 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. Wasser). F: 158°. Leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol, löslich in Chloroform. Leicht löslich in Natronlauge. — Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung sofort einen Silberspiegel.

x.x.x.x-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_4Br_4$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-dibenzyl und Brom in Chloroformlösung (M., Z., *A.* 345, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, absol. Alkohol.

6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-dibenzyl $C_{18}H_{20}O_8N_2$ = $[-CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Nitrierungsprodukt $C_{12}H_{19}O_9N$ (Formel I bezw. II) (Syst. No. 1105)

I. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot O - CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ bezw.

II. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} O \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \end{matrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$

des Trimethylbrasilons (Syst. No. 2568) durch Zers. mit Alkali, neben 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-methyl-benzol und 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure (GILBODY, PERKIN, *Soc.* **81**, 1050; v. KOSTANECKI, PAUL, *B.* **35**, 2609; vgl. auch v. K., *B.* **35**, 4287). In gleicher Weise aus dem Nitrierungsprodukt $C_{20}H_{21}O_{10}N$ (Formel III bezw. IV) (Syst. No. 1135) des Tetramethyl-

III. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot O - CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ bezw.

IV. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} O \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \end{matrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$

hämatoxylons (Syst. No. 2569) (PE., *Soc.* **81**, 1065). Bei der Einw. von Kali auf das Nitrierungsprodukt $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (Formel V) (Syst. No. 2843) des Tetramethylhämatoxylons, neben

V. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} O \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \end{matrix} > C(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$

6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-methyl-benzol und 5.6-Dimethoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 2319; HE., PO., VOUK, *M.* **25**, 889). — Hellgelbe Kryställchen oder weiße Nadeln. F: 205° (G., PE.), 205—206° (unkorr.) (HE., PO., V.), 206° (v. K., PA.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Benzol (v. K., PA.) und in Toluol (G., PE.).

3. ***2.2′.α.α′-Tetraoxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[2-oxy-phenyl]-äthan, α.α′-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2.2′-Dioxy-hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_4$ = $[-CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$.

2.2′-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.2′-Dimethoxy-benzoin in feuchtem Äther mit überschüssigem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 538). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub 2.2′-Dimethoxy-stilben.

2.2′-Dimethyläther-α.α′-diacetat $C_{20}H_{22}O_6$ = $[-CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen des 2.2′-Dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 539). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 171—172°.

4. ***4.4′.α.α′-Tetraoxy-dibenzyle, α.β-Dioxy-α.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthane, α.α′-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykole*** $C_{14}H_{14}O_4$ = $[-CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$.

a) ***Hochschmelzendes 4.4′.α.α′-Tetraoxy-dibenzyl, 4.4′-Dioxy-hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_4$ = $[-CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd, gemischt mit mehr als 10 Tln. Wasser, mit Natriumamalgam (bei Anwendung von 10 Tln. Wasser entsteht Iso-4.4′-dioxy-hydrobenzoin); man zerlegt das Natriumsalz durch Salzsäure (HERZFELD, *B.* **10**, 1268). — Krystalle. F: 222°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und gar nicht in Äther.

b) ***Niedrigschmelzendes 4.4′.α.α′-Tetraoxy-dibenzyl, Iso-4.4′-dioxy-hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_4$ = $[-CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 40 Tln. 3%igem Natriumamalgam in 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd und 10 Tle. Wasser; nach einigen Tagen zersetzt man das Filtrat mit verd. Schwefelsäure (HERZFELD, *B.* **10**, 1267). Das Diacetat entsteht beim Kochen von p-Acetoxy-benzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig

(TIEMANN, *B.* **19**, 357). — Krystalle. F: 197,5°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). Gibt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Blaufärbung (H.).

4.4'-Diacetat $C_{18}H_{18}O_6$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* s. bei Iso-4.4'-dioxyhydrobenzoin. — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192° (TIEMANN, *B.* **19**, 356). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin und in kalter Kalilauge. Nicht destillierbar. — Alkoholhaltige Kalilauge bewirkt in der Wärme Spaltung in Essigsäure und Isodioxyhydrobenzoin.

c) ***Derivate, von denen nicht bekannt ist, ob sie sterisch dem hoch- oder dem niedrigschmelzenden 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyl*** $C_{14}H_{14}O_4$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$ ***entsprechen.***

4.4'-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$.

α) Hochschmelzender 4.4'-Dimethyläther, Hydroanisoin $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht neben Isohydroanisoin (s. u.) beim Behandeln von Anisaldehyd mit Natriumamalgam und etwas Wasser; Äther nimmt aus dem Reduktionsprodukt nur das Isohydroanisoin auf (ROSSEL, *A.* **151**, 37; SSAMOSSADSKI, *Z.* **1867**, 679; **1868**, 644). Läßt man bei der Reduktion das Wasser weg, so entsteht überwiegend Hydroanisoin (R.). Entsteht gleichfalls neben Isohydroanisoin durch elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd (LAW, *Soc.* **89**, 1515; **91**, 760). Aus Anisaldehyd durch Einw. von Alkohol im Sonnenlichte (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100). Aus Anisoin in Äther mit Natriumamalgam (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 543). — Sehr dünne rhombische Tafeln. F: 168° (R.), 172° (Ss.), 174° (C., SI.). Kaum löslich in kaltem Wasser oder Äther, etwas löslich in beiden bei Siedehitze; wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heißem (R.; Ss.). — Zerfällt bei der Destillation unter Abscheidung von Anisaldehyd (Ss.). Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch Anisaldehyd und Anissäure (R.; Ss.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub im CO_2-Strom 4.4'-Dimethoxy-stilben, im Wasserstoffstrom als Hauptprodukt Stilben (I., M.). Wandelt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure um in Desoxyanisoin $C_{16}H_{16}O_3$ (R.). Beim Behandeln mit PCl_5 wird Anisoylchlorid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ gebildet (Ss.).

β) Niedrigschmelzender 4.4'-Dimethyläther, Isohydroanisoin $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* s. bei Hydroanisoin. — Kleine Prismen (aus verd. Alkohol). F: 110° (ROSSEL, *A.* **151**, 41), 113° (LAW, *Soc.* **89**, 1515). Leicht löslich in Alkohol und Äther; in siedendem Wasser löslicher als Hydroanisoin (R.). — Verhält sich beim Destillieren, sowie beim Behandeln mit Chromsäuregemisch und beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wie Hydroanisoin (R.; SSAMOSSADSKI, *Z.* **1867**, 679; **1868**, 644).

α.α'-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$.

α) Benzoider α.α'-Dimethyläther vom Schmelzpunkt 220° $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-stilben-dibromid (S. 1001) und Methylalkohol in Äther, neben dem benzoiden α.α'-Dimethyläther vom Schmelzp. 205° und dem chinoiden α.α'-Dimethyläther (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 172). Aus dem chinoiden α.α'-Dimethyläther (s. u.) durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure (Z., M., *A.* **335**, 173). Aus den beiden 4.4'-Diacetoxy-stilben-dichloriden (S. 1000) und methylalkoholischem Kali (Z., M., *A.* **335**, 186). — Tafelförmige monokline (?) Krystalle (aus Methylalkohol). F: ca. 220°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Benzin, Äther. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich unter Chinonbildung.

β) Benzoider α.α'-Dimethyläther vom Schmelzpunkt 205° $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-stilben-dibromid und Methylalkohol in Äther neben den unter α und γ behandelten Isomeren (Z., M., *A.* **335**, 172). Durch Verseifung seiner Diacetylverbindung (S. 1170) (Z., M., *A.* **335**, 175). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 205° (Zers.).

γ) Chinoider α.α'-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4$ = $[-CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!CO]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-stilben-dibromid und Methylalkohol in Äther neben den unter α und β behandelten Isomeren (Z., M., *A.* **335**, 172). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 82° unter Braunfärbung. Ziemlich löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. — Geht beim Stehen über H_2SO_4 in Stilbenchinon über. Löst sich in Alkali; aus der Lösung wird durch Säuren der benzoide α.α'-Dimethyläther vom Schmelzpunkt 220° gefällt.

4.4'.α-Trimethyläther $C_{17}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoinmethyläther durch Reduktion mit Natriumamalgam (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 543). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub im CO_2-Strom 4.4'-Dimethoxy-stilben.

4.4'-Diacetat $C_{18}H_{18}O_6$ = $[-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$ s. a. unter b.

α.α'-Dimethyläther-4.4'-diacetate $C_{20}H_{22}O_6$ = $[-CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$.

α) Hochschmelzendes α.α'-Dimethyläther-4.4'-diacetat, Diacetylderivat des α.α'-Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 220° $C_{20}H_{22}O_6$ = [—CH(O·CH$_3$)·C$_6$H$_4$·O·CO·CH$_3$]$_2$. *B.* Aus dem bei 220° schmelzenden α.α'-Dimethyläther (S. 1169) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 174). — Prismen (aus Benzol). F: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig, kaltem Benzol, sehr wenig in Benzin.

β) Niedrigschmelzendes α.α'-Dimethyläther-4.4'-diacetat, Diacetylderivat des α.α'-Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 205° $C_{20}H_{22}O_6$ = [—CH(O·CH$_3$)·C$_6$H$_4$·O·CO·CH$_3$]$_2$. *B.* Aus dem bei 205° schmelzenden α.α'-Dimethyläther (S. 1169) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., M., *A.* **335**, 175). — Nadeln (aus Benzin oder Methylalkohol). F: 91°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, weniger in Benzin.

Tetraacetate $C_{22}H_{22}O_8$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_4$·O·CO·CH$_3$]$_2$.

α) Hochschmelzendes Tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_4$·O·CO·CH$_3$]$_2$. *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Stereoisomeren aus den 4.4'-Diacetoxy-stilbendichloriden (S. 1000) oder -dibromiden (S. 1001) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., M., *A.* **335**, 188). — Nadeln mit Krystallbenzol (aus Benzol). F: 172—173°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Benzol. — Konz. Schwefelsäure erzeugt eine chinonartige Verbindung.

β) Niedrigschmelzendes Tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_4$·O·CO·CH$_3$]$_2$. *B.* Neben dem hochschmelzenden Stereoisomeren aus den 4.4'-Diacetoxy-stilbendichloriden oder -dibromiden durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., M., *A.* **335**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, weniger in kaltem Alkohol.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyle $C_{16}H_{14}O_4Cl_4$ = [—CH(O·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$.

α) Hochschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_4Cl_4$ = [—CH(O·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren niedrigschmelzenden Verbindung (s. u.) und 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben beim Erhitzen von 1 Tl. Tetrachlorstilbenchinon O:C$_6$H$_2$Cl$_2$:CH·CH:C$_6$H$_2$Cl$_2$:O mit 20 Tln. Methylalkohol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 56). Neben einer Verbindung $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ (S. 1024) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben (S. 1024) mit 1 Mol.-Gew. Brom in methylalkoh. Lösung (Z., FRIES, MECHLENBURG, *A.* **325**, 58). — Prismen (aus Eisessig). F: 242°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, weniger leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin; unzersetzt löslich in Alkalien (Z., F.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure dunkelblaue Färbung (Z., F.).

β) Niedrigschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_4Cl_4$ = [—CH(O·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$. *B.* s. bei der stereoisomeren hochschmelzenden Verbindung. — Fast quadratische Täfelchen (aus Benzol). F: 168°; sehr leicht löslich in Eisessig, Äther, Alkohol und Aceton, weniger leicht in Benzol, schwer in Benzin; unzersetzt löslich in Alkalien; gibt mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 57).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diäthoxy-dibenzyl $C_{18}H_{18}O_4Cl_4$ = [—CH(O·C$_2$H$_5$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben analog der entsprechenden α.α'-Dimethoxy-Verbindung (ZINCKE, FRIES, MECHLENBURG, *A.* **325**, 59). Neben 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan (S. 1031) durch Behandlung von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dibrom-4.4'-diacetoxy-dibenzyl mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 243). — Farblose Nadeln (aus Äther-Benzin oder aus Äther-Benzol). F: 183—184°; leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Eisessig, Benzol und besonders Benzin (Z., F., M.).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyle $C_{18}H_{14}O_6Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$.

α) Höherschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl $C_{18}H_{14}O_6Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$. *B.* Man kocht 1 Tl. Tetrachlorstilbenchinon mit 20 Tln. Eisessig und 1,5 Tln. Natriumacetat so lange unter Rückfluß, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist und fällt dann mit Wasser; daneben entstehen die stereoisomere niedriger schmelzende Verbindung (s. u.) und etwas 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 60). — An der Luft verwitternde, Essigsäure enthaltende Prismen (aus Eisessig) oder nicht verwitternde Stäbchen. F: 220°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Unzersetzt löslich in Sodalösung; löslich in Alkalilösung unter Verseifung. Beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Sodalösung entsteht eine grüne amorphe Verbindung, die mit Säuren in Tetrachlorstilbenchinon übergeht. — Gibt mit konz. Schwefelsäure tiefblaue Färbung.

β) Niedriger schmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl $C_{18}H_{14}O_6Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH$_3$)·C$_6$H$_2$Cl$_2$·OH]$_2$. *B.* s. bei der stereoisomeren

höherschmelzenden Verbindung. — Würfelförmige Krystalle (aus Eisessig). F: 202°; verwittert beim Liegen an der Luft; Löslichkeit und Verhalten gegen H_2SO_4 und Alkali ähnlich wie bei der stereoisomeren höherschmelzenden Verbindung (Z., F., *A.* **325**, 62).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-dimethoxy-4.4'-diacetoxy-dibenzyl $C_{20}H_{18}O_6Cl_4$ = [—CH(O·CH_3)·$C_6H_2Cl_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus dem hochschmelzenden 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyl beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., F., *A.* **325**, 57). — Monokline Tafeln (aus Methylalkohol). F: 164°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-α.α'-diäthoxy-4.4'-diacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{22}O_6Cl_4$ = [—CH(O·C_2H_5)·$C_6H_2Cl_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diäthoxy-dibenzyl durch Acetylieren (Z., F., *A.* 325, 60). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyle $C_{22}H_{18}O_8Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Cl_2$·O·CO·CH_3]$_2$.

α) Niedrigerschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{18}O_8Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Cl_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus dem höherschmelzenden 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl (S. 1170) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (Z., F., *A.* **325**, 61). Entsteht neben 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-diacetoxy-stilben (S. 1024) (?) aus Tetrachlorstilbenchinon und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (Z., F., *A.* 325, 62). — Tafeln und würfelförmige Krystalle oder Prismen (aus Eisessig). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefblau.

β) Höherschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{18}O_8Cl_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Cl_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl (s. o.) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 (Z., F., *A.* **325**, 62). — Prismen. F: 180°.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraoxy-dibenzyle $C_{14}H_{10}O_4Br_4$ = [—CH(OH)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$.

α) Höherschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraoxy-dibenzyl $C_{14}H_{10}O_4Br_4$ = [—CH(OH)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* Durch Verseifung des in monoklinen (?) Täfelchen vom Schmelzpunkt 218° krystallisierenden Diacetates (s. u.) mittels verd. Natronlauge (Z., F., *A.* **325**, 41). — An der Luft verwitternde farblose Prismen (aus heißem Aceton). F: 280° (Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat das hochschmelzende Tetraacetat (S. 1172).

β) Niedrigerschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraoxy-dibenzyl $C_{14}H_{10}O_4Br_4$ = [—CH(OH)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* Aus dem in Prismen vom Schmelzpunkt 217° krystallisierenden Diacetat (S. 1172) beim Verseifen mittels verd. Natronlauge (Z., F., *A.* **325**, 41). — Farblose undeutlich krystallinische Verbindung. F: 270° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, leichter in Aceton. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat zugleich das hoch- und das niedrigschmelzende Tetraacetat (S. 1172).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyle $C_{16}H_{14}O_4Br_4$ = [—CH(O·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$.

α) Hochschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_4Br_4$ = [—CH(O·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* Neben der stereoisomeren niedrigschmelzenden Verbindung bei 60-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Tetrabromstilbenchinon mit 15 Tln. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., F., *A.* **325**, 37). — Krystalleisessighaltige Prismen (aus heißem Eisessig). F: 209°. Ziemlich löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Benzin; löslich in Alkalilauge.

β) Niedrigschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-dimethoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_4Br_4$ = [—CH(O·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* s. bei der stereoisomeren hochschmelzenden Verbindung. — Würfelförmige Krystalle. F: 160°; leichter löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig als die stereoisomere hochschmelzende Verbindung; unzersetzt löslich in Alkalilauge (Z., F., *A.* **325**, 38).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyle $C_{18}H_{14}O_6Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$.

α) In monoklinen (?) Täfelchen vom Schmelzpunkt 218° krystallisierendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl $C_{18}H_{14}O_6Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 217° und geringen Mengen 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil und 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben beim Erhitzen von 5 g Tetrabromstilbenchinon mit 200 ccm Eisessig

und 8 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluß bis zur völligen Lösung (Z., F., *A.* **325**, 38). — An der Luft verwitternde monokline (?) Täfelchen (aus heißem Eisessig). F: 218°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzin. — Wird durch verd. Natronlauge zum höherschmelzenden 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraoxy-dibenzyl (S. 1171) verseift; bei längerer Einw. oder beim Erwärmen bildet sich das Natriumsalz des Tetrabromstilbenchinons.

β) In Prismen vom Schmelzpunkt 217° krystallisierendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl $C_{18}H_{14}O_6Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·OH]$_2$. *B.* s. bei der stereoisomeren bei 218° schmelzenden Verbindung (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 40). — An der Luft verwitternde Prismen (aus heißem Eisessig). F: 217°. Leichter löslich in den betreffenden Lösungsmitteln als die stereoisomere Verbindung. — Wird durch kalte verd. Natronlauge zum niedrigerschmelzenden 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraoxy-dibenzyl (S. 1171) verseift.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyle $C_{22}H_{18}O_8Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·O·CO·CH_3]$_2$.

α) Hochschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{18}O_8Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus dem in monoklinen (?) Täfelchen vom Schmelzpunkt 218° krystallisierenden Diacetat (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, oder, neben dem niedrigschmelzenden stereoisomeren Tetraacetat (s. u.), aus dem Tetrabromstilbenchinon beim Kochen mit Acetanhydrid bis zur völligen Lösung (Z., F., *A.* **325**, 40). — Tafeln (aus Eisessig). F: 231°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Chloroform.

β) Niedrigschmelzendes 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.α.α'-tetraacetoxy-dibenzyl $C_{22}H_{18}O_8Br_4$ = [—CH(O·CO·CH_3)·$C_6H_2Br_2$·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus dem in Prismen vom Schmelzpunkt 217° krystallisierenden Diacetat (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, oder, neben dem stereoisomeren hochschmelzenden Tetraacetat (s. o.) aus Tetrabromstilbenchinon beim Kochen mit Acetanhydrid bis zur völligen Lösung (Z., F., *A.* **325**, 40). — Stäbchen (aus Eisessig). F: 191°. Bedeutend löslicher in den entsprechenden Lösungsmitteln als das stereoisomere Tetraacetat.

5. ***α.α-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan, Äthylidendiresorcin*** $C_{14}H_{14}O_4$ = CH_3·CH[$C_6H_3(OH)_2$]$_2$.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3-nitro-2.4-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{17}O_8N_2Cl_3$ = CCl_3·CH[$C_6H_2(NO_2)(O·CH_3)_2$]$_2$. *B.* Durch Zusetzen von konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von 2-Nitro-resorcin-dimethyläther und Chloralhydrat unter Kühlung (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4004). — Etwas gelbliche Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 181—182°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

6. ***α.α-Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan, Äthyliden-di-[hydrochinon]*** $C_{14}H_{14}O_4$ = CH_3·CH[$C_6H_3(OH)_2$]$_2$.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_4Cl_3$ = CCl_3·CH[$C_6H_3(O·CH_3)_2$]$_2$. *B.* Man löst 35 g Hydrochinondimethyläther und 21 g Chloral in 25 g Eisessig, versetzt unter andauernder Kühlung mit Eis und unter fortwährendem Schütteln allmählich mit 220 g konz. Schwefelsäure und gießt das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit auf Eis (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2359). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. — Geht durch Kochen mit Zinkstaub in alkoh.-ammoniakalischer Lösung in 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-stilben über.

7. ***α.α-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan, Äthylidendibrenzcatechin*** $C_{14}H_{14}O_4$ = CH_3·CH[$C_6H_3(OH)_2$]$_2$.

β.β-Dichlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan, β.β-Dichlor-äthyliden-diveratrol $C_{18}H_{20}O_4Cl_2$ = $CHCl_2$·CH[$C_6H_3(O·CH_3)_2$]$_2$. *B.* Aus Dichloracetal, Veratrol und Schwefelsäure (D: 1,645) (FRITSCH, *A.* **329**, 43). — Prismen (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 55—60° β-Chlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylen.

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan, β.β.β-Trichlor-äthyliden-diveratrol $C_{18}H_{19}O_4Cl_3$ = CCl_3·CH[$C_6H_3(O·CH_3)_2$]$_2$. *B.* Durch Zufügen von 60 ccm konz. Schwefelsäure zu einer Mischung von 13,5 g Veratrol, 8,5 g Chloralhydrat und 10 g Eisessig (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 415). — Kreideähnliches Pulver. — Geht durch Kochen mit Zinkstaub in alkoh.-ammoniakalischer Lösung in 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-stilben über.

8. ***2'.4'.5'.α-Tetraoxy-4-methyl-diphenylmethan, [2.4.5-Trioxy-phenyl]-p-tolyl-carbinol*** $C_{14}H_{14}O_4$ = CH_3·C_6H_4·CH(OH)·$C_6H_2(OH)_3$.

Bis-[2'.4'.5'-trimethoxy-4-methyl-benzhydryl]-äther $C_{34}H_{38}O_7 = O[CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Asarylaldehyd und p-Tolylmagnesiumbromid nach GRIGNARD (SZÉKI, *C.* **1909** II, 1329). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 175°. Tiefrot löslich in konz. Schwefelsäure.

9. ***3.5.3'.5'-Tetraoxy-x-äthyl-diphenyl, Äthyldiresorcin*** $C_{14}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetraäthyläther $C_{22}H_{30}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl mit C_2H_5I und alkoh. Kali, neben anderen Produkten (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 417). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90—92°.

Tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Tetraäthyläthers (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**. 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—138°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv gelhbraun und fluoresciert grün; sie wird auf Zusatz von Essigsäureanhydrid schmutzigviolett.

10. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, Tetraoxy-m.m-ditolyl*** $C_{14}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1337. — *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 802) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (BRUNNER, *M.* **10**, 175). Bei der Reduktion des Ditoluchinons $HC{<}{}^{C(CH_3) \cdot CO}_{CO——CH}{>}C \cdot C{<}{}^{CO \cdot C(CH_3)}_{CH——CO}{>}CH$ (Syst. No. 720) mit Schwefelammonium (N., BE.). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 202° (unkorr.) unter Braunfärbung (BR.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Benzol (BR.). — Wird durch $FeCl_3$ zunächst in die Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(OH)_2$ und dann in Ditoluchinon übergeführt (BR.).

2.5(?)-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_{12}H_4(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334. — *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(O \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 802) mit wäßr. $(NH_4)_2S$ (NIETZKI, *A.* **215**, 162). — Feine Nadeln (aus Benzol). F: 173° (unkorr.). Unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft schnell rot. — Wird durch Oxydationsmittel in die Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(O \cdot CH_3)_2$ zurückverwandelt. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—190° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2405).

CH₃ O CH₃ HO· ·OH

Tetramethyläther $C_{18}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Natriummethylat und CH_3I (BRUNNER, *M.* **10**, 177). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 129° (unkorr.). Siedet unter Zersetzung oberhalb 360°. Reichlich löslich in heißem Alkohol.

2.5(?)-Diäthyläther $C_{18}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_{12}H_4(OH)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334. — *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine siedende alkoh. Lösung der Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(O \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 802) (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3248). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°; sublimiert zum Teil unzersetzt; schwer löslich in Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (NOE., W.). — Geht durch Oxydation leicht wieder in die Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(O \cdot C_2H_5)_2$ über (NOE., W.).

2'.5'(?)-Dimethyläther-2.5(?)-diacetat $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C_{12}H_4(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 2.5(?)-Dimethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3248). — Nadeln. F: 123°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol und in Eisessig.

Tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BRUNNER, *M.* **10**, 176). — Nadeln. F: 135°.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_4$.

1. ***4.3'.4'.α-Tetraoxy-3-äthyl-diphenylmethan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-3-äthyl-phenyl]-carbinol*** $C_{15}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.3'.4'-Trimethyläther $C_{18}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.3'.4'-Trimethoxy-3-äthyl-benzophenon mit Zinkstaub und Alkali (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665 Anm. 1). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Die Lösung in H_2SO_4 ist fuchsinrot.

2. ***4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-methan, Methylendiorcin*** $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$. *B.* Man löst 10 g Orcin (S. 882) in einem gekühlten Gemisch aus 5 g konz. Schwefelsäure und 145 g Wasser und trägt 4 g 40%iger Formaldehydlösung ein (MÖHLAU, KOCH, *B.* **27**, 2890). — Kryställchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und in Alkalien (M., K.). — Geht leicht in eine polymere gelbe Verbindung über (M., K.). Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ auf 150—170° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (M., K.). Wird von Zinkstaub und Natronlauge in Orcin und 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol gespalten (SIMON, *A.* **329**, 304). Liefert beim Erwärmen mit Diazoaminobenzol in Alkohol Bis-benzolazo-methylendiorcin (S.).

3. ***4.6.4'.6'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[4.6-dioxy-3-methyl-phenyl]-methan, Methylendikresorcin*** $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$. *B.* Aus Kresorcin, Formaldehyd und H_2SO_4 (LUTHER, *Ar.* **244**, 562). — Mikrokrystallinisches Pulver, bisweilen auch große Prismen. F: 195—200° (Zers.). — Spaltet sich beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub in Kresorcin und 4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol.

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_4$.

1. ***β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[4-oxy-phenyl]-butan, α.α'-Dimethyl-α.α'-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_4 = [-C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Bei der Reduktion von p-Oxy-acetophenon in wäßr. Methylalkohol mit Aluminiumamalgam (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2122). — Prismen (aus Alkohol). F: 207—208°. Schwer löslich in Alkohol, Wasser, fast unlöslich in Essigester.

Tetraacetat $C_{24}H_{26}O_8 = [-C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 188—189° (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2122).

2. ***2¹.2'¹.α.α'-Tetraoxy-2.2'-dimethyl-dibenzyl, α.α'-Bis-[2-oxymethyl-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_4 = [-CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH]_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Phthalid in saurer Lösung neben o-[Oxymethyl]-benzaldehyd (Syst. No. 748) (HESSERT, *B.* **10**, 1448). — Nadeln. F: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$. — Gibt bei der Oxydation Phthalsäure und Diphthalylsäure.

6. 3.5.3'.5'-Tetraoxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-diphenylmethan (?), Bis-[3.5-dioxy-2.6-dimethyl-phenyl]-methan (?), Methylen-di-m-xylorcin $C_{17}H_{20}O_4 = CH_2[C_6H(CH_3)_2(OH)_2]_2$.

B. Aus 4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol mit Formaldehyd in verd. Schwefelsäure (LUTHER, *Ar.* **244**, 568). — 1 Mol. Krystallwasser enthaltende sechsseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 251°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Ist beständig beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub. Kuppelt mit Diazoaminobenzol.

7. Tetraoxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_4$.

1. ***4.4'.3¹.3'¹-Tetraoxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-2.6-dimethyl-3-oxymethyl-phenyl]-methan*** $C_{19}H_{24}O_4 = CH_2[C_6H(CH_3)_2(CH_2\cdot OH)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, Formaldehyd und wäßr. Natronlauge, neben anderen Produkten (AUWERS, *B.* **40**, 2536). — Flocken (aus Benzol). F: ca. 190°. Löslich in heißem Benzol. — Die gelbliche alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ schmutziggrün. — Gibt mit Brom in Chloroform 5.5'.3¹.3'¹-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenyl-methan (S. 1019).

2. ***2.6.2'.6'-Tetraoxy-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethyl-diphenylmethan, Bis-[2.6-dioxy-3.4.5-trimethyl-phenyl]-methan, Methylen-bis-[4.5.6-trimethyl-resorcin]*** $C_{19}H_{24}O_4 = (HO)_2C_6(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot C_6(CH_3)_3(OH)_2$. *B.* Aus 4.6-Dioxy-1.2.3-trimethyl-benzol und Formaldehyd in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure (LUTHER, *Ar.* **244**, 568). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228°.

8. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-stilben, α.β-Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetramethyläther $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan (S. 1172) mit Zinkstaub in

siedender alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2359). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (K., B.). Fluoresciert in festem Zustande grün, in Lösungen violett bis blau (K., *B.* **40**, 2347).

2. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-stilben, α.β-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetramethyläther $C_{18}H_{20}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Zinkstaub in eine siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung von β.β.β-Trichlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan (S. 1172) (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 416). — Blätter (aus Eisessig und Alkohol). F: 155—156°. Fluoresciert stark violett.

α.α'-Dibrom-3.4.3'.4'-tetramethoxy-stilben, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-tolan-dibromid $C_{18}H_{18}O_4Br_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-tolan und Brom in Chloroform (FRITSCH, *A.* **329**, 47). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther.

3. ***α.α-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_4$ = $CH_2:C[C_6H_3(OH)_2]_2$.

β-Chlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{19}O_4Cl$ = $CHCl:C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan (S. 1172) und alkoh. Kalilauge bei 55—60° (FRITSCH, *A.* **329**, 44). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton, schwerer in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Beim Erhitzen mit Kaliumamylatlösung auf 175—180° entsteht 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-tolan.

2. α.α-Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen $C_{15}H_{14}O_4$ = $CH_3 \cdot CH:C[C_6H_3(OH)_2]_2$.

Tetramethyläther $C_{19}H_{22}O_4$ = $CH_3 \cdot CH:C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus α.α-Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propylalkohol in Benzol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 76). — Krystalle (aus Ligroin). F: 87°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Fluoresciert kaum. — Addiert Brom. Das Bromid spaltet leicht HBr ab.

3. 1.5.6-Trioxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrinden $C_{16}H_{16}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5.6-Dimethyläther $C_{18}H_{20}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 5.6-Dimethoxy-1-oxo-2-[2-oxy-benzal]-hydrinden in verd. Kalilauge mit Natriumamalgam (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1096). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: ca. 130°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Petroläther. Löslich in Alkali. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel.

$$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH - O - \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 - \end{matrix}>C_6H_4.$$

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_4$.

1. ***β-Methyl-α-[dioxy-phenyl]-α-[dioxy-tolyl]-β-butylen*** $C_{18}H_{20}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH[C(CH_3):CH \cdot CH_3] \cdot C_6H_3(OH)_2$.

β-Methyl-α-[oxy-methoxy-phenyl]-α-[oxy-methoxy-tolyl]-β-butylen $C_{20}H_{24}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot (HO)C_6H_2(CH_3) \cdot CH[C(CH_3):CH \cdot CH_3] \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 5 Tle. 2-Methyl-buten-(2)-al-(1) mit 9 Tln. Guajacol, 9 Tln. Kreosol (S. 878), 20 Tln. Eisessig und 2 Tln. konz. Salzsäure 20 Minuten auf dem Wasserbade, gießt das Gemisch in 1/4 Liter konz. Salzsäure, erhitzt noch 1/4 Stde. und gießt in Wasser (DOEBNER, *Ar.* **234**, 611). — Hellbraunes Pulver. Löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

2. ***Dimeres 3.4-Dioxy-1-propenyl-benzol*** $C_{18}H_{20}O_4$ = $[CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2]_2$ = $\begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_2\\(HO)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_2\\CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$.

Als Derivate dieser Verbindung sind vielleicht aufzufassen:

Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4$, S. 955—956;

Bis-[isoeugenolmethyläther] $C_{22}H_{28}O_4$, S. 957;

Bis-[isoeugenoläthyläther] $C_{24}H_{32}O_4$, S. 957;

Diacetat des Diisoeugenols $C_{24}H_{28}O_6$, S. 956;

Dibenzoat des Diisoeugenols $C_{34}H_{32}O_6$, S. 956;

Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] $C_{22}H_{27}O_4Br$, S. 957.

9. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-tolan, Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-acetylen*** $C_{14}H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot C:C \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetramethyläther $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C:C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlor-α.α-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylen und Kaliumamylatlösung bei 175—178° (FRITSCH, *A.* **329**, 45). — Prismen (aus Chloroform-Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Mit Äthylmercaptan + Chlorwasserstoff entsteht das Mercaptol des Tetramethoxydesoxybenzoins.

2. ***1.2.3.9- oder 1.2.3.10-Tetraoxy-anthracen, 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H(OH)_3$ ist desmotrop mit 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H(OH)_3$, Syst. No. 803.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Acetylieren des Trioxyanthranols (LIEBERMANN, *B.* **21**, **444**). — F: 203—205°.

3. ***1.2.6.9- oder 1.2.6.10-Tetraoxy-anthracen, 1.2.6- oder 2.5.6-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Flavopurpurin (Syst. No. 830) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* **21**, 442, 1174). — F: 250—260°.

4. ***1.2.7.9- oder 1.2.7.10-Tetraoxy-anthracen, 1.2.7- oder 3.4.6-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.2.7- oder 3.4.6-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.7- oder 3.4.6-Trioxy-anthron-(9) $HO \cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 803.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. Anthrapurpurin (Syst. No. 830) mit 10—15 Tln. Essigsäureanhydrid, 2 Tln. Natriumacetat und 3 Tln. Zinkstaub oder durch Acetylierung von Trioxyanthranol (Syst. No. 803) (LIEBERMANN, *B.* **21**, 443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

5. ***1.3.9.10-Tetraoxy-anthracen, 1.3-Dioxy-anthrahydrochinon-(9.10), Purpuroxanthindihydrid, Dihydropurpuroxanthin*** $C_{14}H_{10}O_4$ = $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.3.10- oder 2.4.10-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-9.10), 1.3.10- oder 2.4.10-Trioxy-anthron-(9) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 803.

6. ***1.4.9.10-Tetraoxy-anthracen, 1.4-Dioxy-anthrahydrochinon-(9.10), Chinizarindihydrid, Dihydrochinizarin*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.4.10-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4-Dioxy-oxanthranol $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 803.

7. ***2.3.9.10-Tetraoxy-anthracen, 2.3-Dioxy-anthrahydrochinon-(9.10), Hystazarindihydrid, Dihydrohystazarin*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Hystazarin (Syst. No. 806) mit 1,5 Tln. entwässertem Natriumacetat, 12 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Zinkstaub (SCHÖLLER, *B.* **22**, 684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217—219°.

8. ***2.6.9.10-Tetraoxy-anthracen, 2.6-Dioxy-anthrahydrochinon-(9.10), Anthraflavinsäuredihydrid, Dihydroanthraflavinsäure*** $C_{14}H_{10}O_4$ = $HO \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot OH$.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von Anthraflavinsäure (Syst. No. 806) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub; man behandelt das Produkt mit 50%igem Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um (LIEBERMANN, *B.* **21**, 1173). — Nadeln. F: 274°.

9. ***2.7.9.10-Tetraoxy-anthracen, 2.7-Dioxy-anthrahydrochinon-(9.10), Isoanthraflavinsäure-dihydrid, Dihydroisoanthraflavinsäure*** $C_{14}H_{10}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot OH$.

Tetraacetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure (Syst. No. 806), Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub; man krystallisiert das Produkt erst aus 50%iger Essigsäure und dann aus Alkohol um (LIEBERMANN, *B.* **21**, 1173). — Nadeln. F: 235—240°.

2. 9.x.x.x- oder 10.x.x.x-Tetraoxy-2-methyl-anthracen $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_4$

ist desmotrop mit x.x.x-Trioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl anthracen-dihydrid-(9.10), Emodinanthranol $C_{14}H_6(:O)(CH_3)(OH)_3$, Syst. No. 803.

Tetraacetat $C_{23}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Emodinanthranol und Essigsäureanhydrid (KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1558; *C.* **1909** I, 772). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz, wenig löslich in Äther und Benzol.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***4.5.3'.4'-Tetraoxy-2-vinyl-stilben, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-β-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH:CH_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetramethyläther, Laudanosen $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:CH_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Laudanosomethin (Syst. No. 1871) erst mit Dimethylsulfat, dann mit KOH (DECKER, GALATTY, *B.* **42**, 1183). — Nadeln (aus warmem Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in organischen Mitteln; die Lösung in Benzol fluoresciert violett. — Entfärbt $KMnO_4$ und die Lösung von Brom in Chloroform.

2. ***5.6-Dioxy-1-[α.β-dioxy-äthyl]-phenanthren, [5.6-Dioxy-phenanthryl-(1)]-äthylenglykol*** $C_{16}H_{14}O_4$ = [Strukturformel: Phenanthren mit $CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ und OH OH].

5.6-Dimethoxy-1-[α.β-dioxy-äthyl]-phenanthren, [5.6-Dimethoxy-phenanthryl-(1)]-äthylenglykol $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, *B.* **40**, 1991. — *B.* Durch Oxydation von 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren mit $KMnO_4$ in Aceton (P., *B.* **39**, 3126). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145° (korr.).

5.6-Dimethoxy-1-[α.β-diacetoxy-äthyl]-phenanthren, [5.6-Dimethoxy-phenanthryl-(1)]-äthylenglykol-diacetat $C_{22}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-1-[α.β-dioxy-äthyl]-phenanthren durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 100° (P., *B.* **39**, 3126). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 126—127° (korr.).

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_4$.

1. ***Tetraoxy-dipropenyl-diphenyl*** $C_{18}H_{18}O_4 = [-C_6H_2(CH:CH\cdot CH_3)(OH)_2]_2$.

Dimethyläther, Dehydrodiisoeugenol $C_{20}H_{22}O_4 = [-C_6H_2(CH:CH\cdot CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Man löst 20 ccm Isoeugenol in 180 ccm 95%igem Alkohol, gibt unter Rühren 40 ccm Eisenchloridlösung (D: 1,26) und sodann 120 ccm Wasser hinzu, sammelt den entstehenden Niederschlag nach 24 Stdn., wäscht ihn mit 40 ccm 45%igem Alkohol aus und krystallisiert ihn aus 95%igem Alkohol um (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **147**, 247; *C.* **1908** II, 1101; *Bl.* [4] **3**, 1070). Durch Einw. eines Luftstromes auf eine wäßr. Isoeugenollösung in Gegenwart einer Glycerinmaceration von Russula delica (C., H.). — Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 133° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und verd. Alkalilauge. Wird in absol.-alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ grünlichblau gefärbt.

Tetramethyläther, Dehydrodiisoeugenol-dimethyläther $C_{22}H_{26}O_4 = [-C_6H_2(CH:CH\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dehydrodiisoeugenol und Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge (C., H., *C. r.* **147**, 249; *C.* **1908** II, 1101; *Bl.* [4] **3**, 1073). — Farblose Blättchen. F: 126° (korr.) (C., H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform

(C., H.). — Wird in neutraler oder alkal. Lösung durch siedende $KMnO_4$-Lösung zu Veratrumsäure oxydiert (HÉRISSEY, DOBY, C. 1909 II, 1807).

Dimethyläther-diacetat, Dehydrodiisoeugenol-diacetat $C_{24}H_{26}O_6$ = [—C_6H_2(CH:CH·CH_3)(O·CH_3)·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus Dehydrodiisoeugenol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* 147, 249; *C.* 1908 II, 1101; *Bl.* [4] 3, 1074). — Krystalle. F: 114° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

2. ***Tetraoxy-diallyl-diphenyl*** $C_{18}H_{18}O_4$ = [—C_6H_2(CH_2·CH:CH_2)(OH)$_2$]$_2$.

Dimethyläther, Dehydrodieugenol $C_{20}H_{22}O_4$ = [—C_6H_2(CH_2·CH:CH_2)(OH)·O·CH_3]$_2$. *B.* Durch Oxydation von Eugenol in Gegenwart eines Glycerinauszuges von Russula delica (2 Tle. Glycerin auf 1 Tl. frischen Pilz) durch einen kräftigen Luftstrom oder durch Oxydation von Eugenol mit einer verd. wäßr. $FeCl_3$-Lösung (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* 146, 1413, 1414; *C.* 1908 II, 508; *Bl.* [4] 3, 1066, 1068). — Farblose mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 105—106° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform und verd. Alkalilaugen. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Dimethyläther-diacetat, Dehydrodieugenol-diacetat $C_{24}H_{26}O_6$ = [—C_6H_2(CH_2·CH:CH_2)(O·CH_3)·O·CO·CH_3]$_2$. *B.* Aus Dehydrodieugenol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (C., H., *C. r.* 146, 1414; *C.* 1908 II, 509; *Bl.* [4] 3, 1069). — Weiße Prismen. F: 91—92°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Reduziert $KMnO_4$ in der Kälte.

5. **Verbindung** $C_{21}H_{24}O_4$ = HO—C_6H_3(HO)—C(CH_3)$_2$ / C(CH_3)$_2$ / C(CH_3)$_2$—C_6H_3(OH)—OH (?) s. S. 767.

6. **Verbindung** $C_{24}H_{30}O_4$ = HO—C_6H_3(HO)—C(CH_3)(C_2H_5) / C(CH_3)(C_2H_5) / C(CH_3)(C_2H_5)—C_6H_3(OH)—OH (?) s. S. 768.

7. **Verbindung** $C_{27}H_{36}O_4$ = HO—C_6H_3(HO)—C(C_2H_5)$_2$ / C(C_2H_5)$_2$ / C(C_2H_5)$_2$—C_6H_3(OH)—OH (?) s. S. 768.

10. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_4$.

1-[2.4.5.α-Tetraoxy-benzyl]-naphthalin, [2.4.5-Trioxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-carbinol $C_{17}H_{14}O_4$ = $C_{10}H_7$·CH(OH)·C_6H_2(OH)$_3$.

1-[α-Oxy-2.4.5-trimethoxy-benzyl]-naphthalin, [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-carbinol $C_{20}H_{20}O_4$ = $C_{10}H_7$·CH(OH)·C_6H_2(O·CH_3)$_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd und α-Naphthylmagnesiumbromid (SZÉKI, *C.* 1909 II, 1330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Blauviolett löslich in Schwefelsäure.

11. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_4$.

1. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-tritan, Benzyliden-di-[hydrochinon], Benzal-di-[hydrochinon]*** $C_{19}H_{16}O_4$ = C_6H_5·CH[C_6H_3(OH)$_2$]$_2$. *B.* Aus Hydrochinon und Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (SCHORYGIN, Ж. 39, 1099; *C.* 1908 I, 823. — Amorphes gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Rotfärbung. 100 Tle. Pyridin lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 5 Tle. (unter Wärmeentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Wasser und Benzol, leicht in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot. Verliert im Vakuumexsiccator über P_2O_5 1 Mol.-Gew. Wasser unter Bildung von 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen (Syst. No. 2409).

Tetramethyläther $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem 2.5.2′.5′-Tetramethoxy-triphenylcarbinol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme alkoh. Lösung (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4425). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 74°. Konz. Schwefelsäure wird grün, dann blau gefärbt.

2″-Nitro-2.5.2′.5′-tetraoxy-tritan, [2-Nitro-benzal]-di-[hydrochinon] $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man schmilzt 3,3 g Hydrochinon mit 2,2 g o-Nitro-benzaldehyd und fügt Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 10H_2O$) hinzu (SIBONI, *G.* **21** II, 343). — Amorph.

3″-Nitro-2.5.2′.5′-tetraoxy-tritan, [3-Nitro-benzal]-di-[hydrochinon] $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man schmilzt 4,4 g Hydrochinon mit 3 g m-Nitro-benzaldehyd zusammen und fügt ½ ccm Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 10H_2O$) hinzu (BERTONI, ZENONI, *G.* **21** II, 331). — Amorph. Zersetzt sich von 264° an. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Wasser.

4″-Nitro-2.5.2′.5′-tetraoxy-tritan, [4-Nitro-benzal]-di-[hydrochinon] $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Analog dem 3-Nitro-derivat (BERTONI, ZENONI, *G.* **21** II, 335). — Amorph. Bräunt sich gegen 260°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Wasser.

2. Derivate von ***Benzyliden-diresorcinen mit unbekannter Eintrittsstelle des Benzaldehydrestes*** $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

3″-Nitro-x.x.x′.x′-tetraoxy-tritan, [3-Nitro-benzal]-diresorcin $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 11 g Resorcin mit 7,5 g m-Nitro-benzaldehyd auf 150° (VARDA, ZENONI, *G.* **21** I, 180). — Gelblich. Amorph. F: 97—100°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroin.

4″-Nitro-x.x.x′.x′-tetraoxy-tritan, [4-Nitro-benzal]-diresorcin $C_{19}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man schmilzt 7 g Resorcin mit 4 g p-Nitro-benzaldehyd und fügt Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 1H_2O$) hinzu (SIBONI, *G.* **21** II, 341). Entsteht auch aus p-Nitro-benzaldehyd und Resorcin in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure (DANCKWORTT, *B.* **42**, 4168). — Amorph. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. sehr leicht in Äther usw.

3. ***2.2′.2″.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.2′.2″.α-Tetraoxy-tritan, Tris-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 2.2′.2″-Trioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$.

2.2′.2″-Trimethyläther $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$. *B.* Durch Lösen von 5,82 g Magnesium mit 65 g o-Jod-anisol in 250 g Äther, Zutröpfeln von 15,6 g o-Methoxy-benzoesäure-methylester, mehrstündiges Kochen der Lösung und Zersetzen des Produktes mit sehr verd. Essigsäure (Ausbeute: 21 g) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3025). — Tafeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 181°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Eisessig, sehr wenig in Alkoholen. Die heiße Eisessiglösung ist violett; konz. Schwefelsäure färbt die kalte farblose Lösung intensiv blauviolett.

4. ***2.2′.4″.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.2′.4″.α-Tetraoxy-tritan, Bis-[2-oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 2.2′.4″-Trioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$.

2.2′.4″-Trimethyläther $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$. *B.* Aus Magnesium, o-Jod-anisol und p-Methoxy-benzoesäure-methylester (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3027). — Prismen (aus viel Alkohol). F: 109—110°. Die Lösung in Eisessig ist kirschrot.

5. ***3.3′.3″.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 3.3′.3″α.-Tetraoxy-tritan, Tris-[3-oxy-phenyl]-carbinol, 3.3′.3″-Trioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$.

α-Oxy-3.3′.3″-trimethoxy-tritan, 3.3′.3″-Trimethoxy-tritanol $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$. *B.* Aus Magnesium, m-Jod-anisol und m-Methoxy-benzoesäure-methylester (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3026). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 119,5°. Etwas leichter löslich als die o-Verbindung. Die Lösung in Eisessig bleibt beim Erhitzen farblos, wird aber von konz. Schwefelsäure weinrot gefärbt.

Saures Sulfat des α-Oxy-3.3′.3″-trimethoxy-tritans $C_{44}H_{46}O_{18}S_3 = 2[(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C]SO_4H + H_2SO_4$ [1]). *B.* Aus dem α-Oxy-3.3′.3″-trimethoxy-tritan und konz. Schwefelsäure in Chloral + Essigester (BAEYER, *B.* **38**, 1164). — Bordeauxrote Nadeln. Ziemlich luftbeständig. Wird von Alkohol sofort entfärbt.

6. ***4.4′.4″.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 4.4′.4″.α-Tetraoxy-tritan, Tris-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4.4′.4″-Trioxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. bei Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren.

Anhydro-[4.4'.4''-trioxy-tritanol], Aurin $C_{19}H_{14}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2C:C<{CH:CH \atop CH:CH}>CO$, s. Syst. No. 783.

α-**Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritan, 4.4'.4''-Trimethoxy-tritanol** $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln der äther. Lösung des Tris-[4-methoxy-phenyl]-chlormethans mit Wasser (STRAUS, HÜSSY, *B.* **42**, 2170). Durch 5 Minuten langes Kochen einer Eisessiglösung des Tris-[4-methoxy-phenyl] methans mit Bleidioxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1198). Zur Reinigung kocht man das Produkt mit Pikrinsäure in absol. Alkohol und zersetzt dann das Pikrat [rote Nadeln] durch Schütteln mit Benzol und verd. Natronlauge (B., V., *B.* **35**, 1198). — Kandiszuckerähnliche Krystalle (aus Benzol). F: 83,5—84°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin, sonst leicht löslich (B., V., *B.* **35**, 1199). — Wird von Zinkstaub und Eisessig sehr leicht zu Tris-[4-methoxy-phenyl]-methan reduziert (B., V., *B.* **35**, 3028). Vereinigt sich mit Natriumdisulfit zu Tris-[4-methoxy-phenyl]-methan-sulfonsäure (B., V., *B.* **35**, 3028). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure wird nur eine $CH_3\cdot O$-Gruppe verseift (B., V., *B.* **35**, 1200). Liefert mit Blausäure Tris-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril (B., V., *B.* **35**, 3029). Beim Erhitzen mit Anilin und Benzoesäure entsteht ein blauer Farbstoff (Triphenylpararosanilin ?) (B., V., *B.* **35**, 3030). — Tris-[4-methoxy-phenyl]-carbinol ist stärker basisch als Triphenylcarbinol (B., V., *B.* **35**, 1199). Chlorwasserstoff fällt aus der äther. Lösung des Carbinols ein rotes Krystallpulver, das im Vakuum über Natronkalk fast farblos wird (Bildung von Tris-[4-methoxy-phenyl]-chlormethan), sich mit Säuren aber wieder rötet (B., V., *B.* **35**, 1199). Zur Konstitution der farbigen „Salze" vgl. B., *B.* **38**, 569. — Saure Sulfate und saures Nitrat s. u.

4.4'.*α*-Trimethoxy-4''-acetoxy-tritan, Methyl-[4.4'-dimethoxy-4''-acetoxy-trityl]-äther $C_{24}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Möglicherweise besitzt die Verbindung $C_{24}H_{24}O_5$ aus Dimethylaurin (s. bei diesem, Syst. No. 783) diese Konstitution.

4.4'-Dimethoxy-*α*-äthoxy-4''-acetoxy-tritan, Äthyl-[4.4'-dimethoxy-4''-acetoxy-trityl]-äther $C_{25}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Möglicherweise besitzt die Verbindung $C_{25}H_{26}O$ aus Dimethylaurin (s. bei diesem, Syst. No. 783) diese Konstitution.

Oxy-triacetoxy-tritane $C_{25}H_{22}O_7 = C_{19}H_{12}(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$.

a) Hochschmelzendes Oxy-triacetoxy-tritan $C_{25}H_{22}O_7 = C_{19}H_{12}(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Aurin mit Essigsäureanhydrid (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1122; DALE, SCHORLEMMER, *A.* **196**, 83) + Natriumacetat (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 77). Daneben entsteht das niedrigschmelzende Isomere (s. u.), das bei der Krystallisation aus Alkohol in den Mutterlaugen zurückbleibt (H., *M.* **17**, 193); bei mehrtägigem Stehen mit Eisessig geht dieses in das hochschmelzende über (H.). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 171—172° (H., SM.). — Wird von Zinkstaub + Essigsäure zum Triacetat des Leukoaurins (S. 1143) reduziert (H., SM.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure (D., SCH.), sofort aber bei der Einw. von Alkalien oder Mineralsäuren (C., G.).

b) Niedrigschmelzendes Oxy-triacetoxy-tritan $C_{25}H_{22}O_7 = C_{19}H_{12}(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* s. bei dem hochschmelzenden Isomeren. — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 145—148°. Leichter löslich in Alkohol als das Isomere. — Geht beim Stehen mit Eisessig in dieses über (H., *M.* **17**, 193).

Perchlorat des *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritans $C_{22}H_{21}O_7Cl = [(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$[1]. *B.* Durch Einw. von Überchlorsäure auf *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritan (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 194, 196). — Dunkelpurpurrote Nadeln (aus Aceton). F: 195°.

Saure Sulfate des *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritans

a) $C_{44}H_{46}O_{18}S_3 = 2[(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C]SO_4H + H_2SO_4$[1]. *B.* Aus 0,5 g *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritan und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in Chloroform (BAEYER, *B.* **38**, 1164). — Carmoisinrote luftbeständige Krystalle.

b) $C_{22}H_{24}O_{11}S_2 = [(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C]SO_4H + H_2SO_4$[1]. *B.* Aus 1 g *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritan und 6 Tropfen konz. Schwefelsäure in Chloral; man scheidet das Salz durch Zusatz von Essigester ab (B., *B.* **38**, 1163). — Orangegelbe Nadeln. Färbt sich an der Luft rot. In Alkohol mit orangegelber Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Saures Nitrat des *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritans $C_{44}H_{45}O_{21}N_5 = 2[(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C]NO_3 + 3HNO_3$[1]. *B.* Man löst *α*-Oxy-4.4'.4''-trimethoxy-tritan in Eisessig und versetzt die Lösung mit Salpetersäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1200). — Rote Nadeln.

Anhydro-[tetrabrom-4.4'.4''-trioxy-tritanol], Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}O_3Br_4$ s. Syst. No. 783.

Anhydro-[trijod-4.4'.4''-trioxy-tritanol], Trijodaurin $C_{19}H_{11}O_3I_3$ s. Syst. No. 783.

Anhydro-[tetranitro-4.4'.4''-trioxy-tritanol, Tetranitroaurin $C_{19}H_{10}O_{11}N_4$ s. Syst. No. 783.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. bei Triphenylcarbinol (S. 715) die Angaben über das Verhalten zu Säuren.

2. 4.4'.4''.α-Tetraoxy-3-methyl-triphenylmethan, Bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol $C_{20}H_{18}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

Anhydro-bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol, Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2C:C<\frac{CH=CH}{CH:C(CH_3)}>CO$ oder $\frac{HO\cdot C_6H_4}{HO\cdot C_6H_3(CH_3)}>C:C<\frac{CH:CH}{CH:CH}>CO$ s. Syst. No. 783.

Oxy-triacetoxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{26}H_{24}O_7 = C_{20}H_{15}O(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Rosolsäure; daneben entsteht in geringer Menge eine leichter lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 144—146° (Herzig, Wengraf, *M.* **22**, 606). — F: 167—168°. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Anhydro-tetrabrom-{bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol}, Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}O_3Br_4$ s. Syst. No. 783.

Anhydro-trijod-{bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol}, Trijodrosolsäure $C_{20}H_{13}O_3I_3$ s. Syst. No. 783.

3. Tetraoxy-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[dioxy-tolyl]-methan, Benzyliden-diorcin, Benzal-diorcin $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$.

[3-Nitro-phenyl]-bis-[dioxy-tolyl]-methan, [3-Nitro-benzal]-diorcin $C_{21}H_{19}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 7,5 g wasserfreiem Orcin mit 4,5 g m-Nitro-benzaldehyd und 1 ccm Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) (Bertoni, *G.* **21** I, 169). — Amorph. Erweicht bei 241°, zersetzt sich bei 277°. Löslich in Alkohol, Äther und in Alkalien.

12. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_4$.

1. *3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1')* $C_{20}H_{14}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. Korn, *B.* 17, 3022. — *B.* Aus Di-β-naphthochinon (Syst. No. 726) oder der Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812) durch Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoff in 30%iger Essigsäure oder durch längeres Stehen mit einer wäßr. Lösung von SO_2 (Stenhouse, Groves, *Soc.* **33**, 419; *A.* **194**, 207). Aus β-Naphthochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure (Liebermann, Jacobson, *A.* **211**, 58; K., *B.* 17, 3024). Entsteht neben Naphthochinonarylhydrazonen bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin oder Tolylhydrazin auf β-Naphthochinon (Zincke, Rathgen, *B.* **19**, 2492). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter Essigsäure). F: 176—178° (S., G.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig (S., G.). — Wird leicht zum entsprechenden Dichinon oxydiert, so z. B. durch Bromwasser (St., G.) oder durch Salpetersäure (D: 1,48) (K.). Liefert mit Nitrosodialkylanilinen graue Oxazinfarbstoffe (Höchster Farbw., D. R. P. 57547; *Frdl.* **3**, 373).

Tetraacetat $C_{28}H_{22}O_8 = [-C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Korn, *B.* **17**, 3025). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—166°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. *1.4.1'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(2.2')* $C_{20}H_{14}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Liebermann, Schlossberg, *B.* 32, 546. — *B.* Bei längerem Kochen von α-Naphthochinon mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Korn, *B.* 17, 3025). Beim Erhitzen des entsprechenden Dinaphthochinons mit Zinkstaub und Eisessig (Meldola, Hughes, *Soc.* **57**, 632). — Nädelchen (aus Essigsäure). Schwärzt sich gegen 205° (M., H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (M., H.). Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft violett (M., H.). Gibt beim Destillieren über Zinkstaub β.β-Dinaphthyl (K.).

Tetraacetat $C_{28}H_{22}O_8 = [-C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(2.2') durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., H., *Soc.* **57**, 633; vgl. L., Sch., *B.* **32**, 548). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (M., H.).

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_4$.

1. *2.4.2'.4'-Tetraoxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[2.4-dioxy-naphthyl-(1)]-methan, Methylendinaphthoresorcin* $C_{21}H_{16}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 5 g 1.3-Dioxy-naphthalin, gelöst in 100 ccm Wasser, 2 g 40%iger Formaldehydlösung und 2 g konz. Salzsäure (KAHL, *B.* 31, 146). — Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 164,5° (Rotfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und mit gelber Farbe in kohlensauren und ätzenden Alkalien; letztere Lösung färbt sich an der Luft erst braungelb, dann braunrot. — Geht in konz.-schwefelsaurer Lösung in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2520) über.

CH= ; O ; OH ; O

Tetraacetat $C_{29}H_{24}O_8 = CH_2[C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Methylendinaphthoresorcin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R. MEYER, CONZETTI, *B.* 32, 2107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°.

2. *2.7.2'.7'-Tetraoxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[2.7-dioxy-naphthyl-(1)]-methan* $C_{21}H_{16}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 4,2 Tln. 2.7-Dioxy-naphthalin in verd. Salzsäure (1:5) mit 1 Tl. 40%iger Formaldehydlösung (WOLFF, *B.* 26, 85). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 252° unter stürmischer Zersetzung. Unlöslich in Toluol, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich tiefrot.

Tetraacetat $C_{29}H_{24}O_8 = CH_2[C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetraoxydinaphthylmethan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOLFF, *B.* 26, 85). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249,5°. Unlöslich in Alkohol.

13. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$.

1.4.5.6-Tetraoxy-2 oder 3-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[1.4.5.6- oder 1.4.7.8-tetraoxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_3(OH)_4$. *B.* Durch Reduktion von 5.6- oder 7.8-Dioxy-2-benzhydryl-naphthochinon-(1.4) mit salzsaurem Zinnchlorür in Eisessig (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* 32, 2152). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig. — Oxydiert sich leicht.

14. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_4$.

1. *1.2.3.8-Tetraoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen* $C_{24}H_{18}O_4$ =

HO·(C_6H_5)C—C(C_6H_5)·OH ; HO— ; —OH .

3.8-Dimethyläther $C_{26}H_{22}O_4 = C_{12}H_4(OH)_2(C_6H_5)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* 369, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure 2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin zurück. Gibt in siedendem Eisessig mit konz. Salzsäure 3.8-Dimethoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen.

2. *3.8-Dioxy-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthen* $C_{24}H_{18}O_4$ =

HO·C_6H_4·HC—CH·C_6H_4·OH ; HO· ; ·OH .

Tetramethyläther $C_{28}H_{26}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_6(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Tetramethyläther des 3.8-Dioxy-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthylens mittels Natriumamalgams in schwach essigsaurer alkoh. Lösung (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* 369, 203). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_4$.

1. *α.α.β.β-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthan* $C_{26}H_{22}O_4 = [-CH(C_6H_4 \cdot OH)_2]_2$. *B.* Durch Behandeln einer wäßr. Lösung von 4.4'-Dioxy-benzophenon mit Natriumamalgam

entsteht eine äußerst leicht veränderliche Verbindung (4.4′-Dioxy-benzhydrol?), die unter Wasserabspaltung in eine durch Säuren als rotes Harz fällbare Verbindung (Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylen?) übergeht; kocht man deren alkal. Lösung mit Zinkstaub, so entsteht *a.a.β.β*-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthan, das aus der alkal. Lösung durch Säuren harzartig gefällt wird (BAEYER, BURKHARDT, *A.* **202**, 133).

Tetraäthyläther $C_{34}H_{38}O_4 = [-CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in die siedende alkoh. Lösung des Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylens (S. 1184) (GATTERMANN, REICK, *B.* **28**, 2875). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 163—164°.

Tetraacetat $C_{34}H_{30}O_8 = [-CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von *a.a.β.β*-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT, *A.* **202**, 133). — Hantelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

2. ***Tetraoxy-a.a.β.β-tetraphenyl-äthan*** $C_{26}H_{22}O_4 = C_{26}H_{18}(OH)_4$ ***mit unbekannter Hydroxylstellung.*** *B.* Beim Schmelzen der Tetraphenyläthantetrasulfonsäure (Syst. No. 1544) mit Kali (ENGLER, *B.* **11**, 930). — Schuppenförmige Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_4$.

1. ***a.β.γ.δ-Tetraoxy-a.a.δ.δ-tetraphenyl-butan, a.a.a′.a′-Tetraphenyl-erythrit*** $C_{28}H_{26}O_4 = [-CH(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Dimethyl-d-tartrat und Phenylmagnesiumbromid in Äther nach GRIGNARD (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **85**, 1666). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +182,8° (in 4,327°/₀iger alkoh. Lösung).

2. ***a.β.γ.δ-Tetraoxy-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, a.β.a′.β′-Tetraphenyl-erythrit, Benzoinpinakon*** $C_{28}H_{26}O_4 = [-C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Entsteht durch elektrolytische Reduktion von Benzil oder Benzoin in alkoh. Natronlauge (KAUFFMANN, *Z. El. Ch.* **4**, 462). — Nadeln. Schmilzt bei ca. 235° unter Zersetzung in Benzoin und Hydrobenzoin (?). Unlöslich in Wasser, sonst schwer löslich; leichter löslich in verd. alkoh. Alkalien. — Bei Luftzutritt bildet sich beim Schmelzen Benzil. Gibt mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{32}H_{28}O_5$ [Blättchen (aus Alkohol); F: 198°].

4. *a.β.γ.δ*-Tetraoxy-*a.β.γ.δ*-tetra-p-cumyl-butan $C_{40}H_{50}O_4$ =

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

B. Bei der elektrolytischen Reduktion von Cuminoin (Syst. No. 752) (LAW, *Soc.* **89**, 1518). — Amorph. F: 210—212°.

15. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_4$.

1. ***3.8-Dioxy-1.2-bis-[2-oxy-phenyl]-acenaphthylen*** $C_{24}H_{16}O_4$ = [Strukturformel: $HO \cdot C_6H_4 \cdot C{=}C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ am Acenaphthylen-Gerüst mit HO— und —OH].

Tetramethyläther $C_{28}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3176) [Strukturformel: $(CH_3)_2N-O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$ an $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC$ und $CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ am Acenaphthen-Gerüst mit $CH_3 \cdot O$— und —$O \cdot CH_3$] mit 40°/₀iger Natronlauge und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Aufkochen mit Eisessig (BESCHKE, RÖLLE, STRUM, *A.* **389**. 183). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 178—179°.

2. ***3.8-Dioxy-1.2-bis-[3-oxy-phenyl]-acenaphthylen*** $C_{24}H_{16}O_4$ = [Strukturformel: $HO \cdot C_6H_4 \cdot C{=}C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ am Acenaphthylen-Gerüst mit HO— und —OH].

Tetramethyläther $C_{28}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.8-Dimethoxy-1-dimethylamino-1.2-bis-[3-methoxy-phenyl]-acenaphthen beim Erhitzen auf 164° oder beim

Kochen mit Eisessig (BESCH., R., ST., *A.* **369**, 181). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: 146—147°.

3. ***3.8-Dioxy-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthylen*** $C_{24}H_{16}O_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C{=}C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (HO—, —OH am Naphthalinkern).

Tetramethyläther $C_{28}H_{24}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3176) mit 40%iger Natronlauge und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Aufkochen mit Eisessig (BESCH., R., ST., *A.* **369**, 182) — Ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 192° (BESCH., R., ST.). — Liefert mit Chromsäure 2.7-Di-

I. $(CH_3)_2N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC$ $CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O$— —$O\cdot CH_3$

II. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC$——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O$—; C—CH; CH_2—CH

methoxy-1.8-bis-[4-methoxy-benzoyl]-naphthalin (BESCH., BEITLER, ST., *A.* **369**, 195). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer alkoh. Lösung 3.8-Dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen und in alkal.-alkoh. Lösung die Verbindung (Formel II) (S. 1150) (BESCH., BEI., ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Dunkelrote Nadeln. F: 184° (BESCH., R., ST.).

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4$.

1. ***Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{26}H_{20}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot OH)_2$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution hat, s. S 1183, Zeile 2 v. o.

Tetramethyläther $C_{30}H_{28}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt ¼—½ Stde. lang unter Einleiten von CO_2 ein inniges Gemenge aus 1 Tl. des Thioketons $CS(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ und 4 Tln. Kupferpulver auf 210° und kocht das Produkt mit Chloroform aus (GATTERMANN, REICK, *B.* **28**, 2874). — Nadeln (aus Eisessig). F: 181—182°. — Wird durch Oxydationsmittel intensiv blau gefärbt. Bei der Oxydation mit PbO_2 entsteht Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd.

Tetraäthyläther $C_{34}H_{36}O_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Tetramethyläther (G., R., *B.* **28**, 2874). — Grün fluorescierende Nadeln (aus Eisessig). F: 120—121°. — Wird durch Oxydationsmittel intensiv blau gefärbt. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.α.β.β-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan.

Tetrapropyläther $C_{38}H_{44}O_4 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Tetramethyläther (GATTERMANN, HOSTMANN, *B.* **28**, 2875). — Grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. — Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

Tetrakis-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{30}H_{24}O_4Cl_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl)_2C:C(C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3)_2$ mit Kupferpulver auf 210° (G., H., *B.* **28**, 2875). — Nadeln (aus Eisessig). F: 257°. — Wird durch PbO_2 nicht gefärbt.

Tetrakis-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{34}H_{32}O_4Cl_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Cl)_2C:C(C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (G., H., *B.* **28**, 2876). — Federartige Krystalle (aus Benzol). F: 258—259°.

2. ***Tetraoxytetraphenyläthylen mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen*** $C_{26}H_{20}O_4 = C_{26}H_{16}(OH)_4$. *B.* Beim Schmelzen des Bariumsalzes der Tetraphenyläthylentetrasulfonsäure (Syst. No. 1544) mit 3 Tln. Kali (BEHR, *B.* **5**, 278). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird in diesen Lösungen leicht oxydiert.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetraoxytetraphenyläthylen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig (BEHR, *B.* **5**, 279). — Grüne metallglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$, Benzol, wenig löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe. — Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht reduziert.

3. ***9.10-Dioxy-9.10-bis-[2-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\\C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}>C_6H_4$.

9.10-Dioxy-9.10-bis-[2-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{28}H_{24}O_4 = C_{14}H_8(OH)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrachinon und [2-Methoxy-phenyl]-magnesium-

bromid in Gegenwart von Äther (HALLER, COMTESSE, *C. r.* **150**, 1293) — Weiße Krystalle. F: 285°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blau; beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Grün und darauf in ein schmutziges Braun über.

4. ***9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4<\substack{C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\\C(OH)(C_6H_4\cdot OH)}>C_6H_4$.

9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{28}H_{24}O_4 = C_{14}H_8(OH)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrachinon und [4-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid in Gegenwart von Äther (H., C., *C. r.* **150**, 1291). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 267° (unkorr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig leicht zu 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen reduziert. Zersetzt in Eisessiglösung KI unter Abscheidung von Jod. Läßt sich leicht ätherifizieren. Färbt in Eisessiglösung Dimethylanilin grünblau, weiterhin violettrot. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot; die Farbe geht auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Violett, Blau und Grün über.

9.10-Diäthoxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{32}H_{32}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot C_2H_5)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem 9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) und Alkohol in Gegenwart von H_2SO_4 oder HCl (H., C., *C. r.* **150**, 1292). — Weißes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 280—281°. — Wird durch H_2SO_4 oder Essigsäure leicht verseift.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{27}H_{22}O_4$.

1. ***9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[2-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{27}H_{22}O_4 = C_6H_4<\substack{C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\\C(OH)(C_6H_4\cdot OH)}>C_6H_3\cdot CH_3$.

9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[2-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{29}H_{26}O_4 = CH_3\cdot C_{14}H_7(OH)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Methyl-anthrachinon und [2-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid in Gegenwart von Äther (H., C., *C. r.* **150**, 1293). — Weiße, an der Luft verwitternde Krystalle (aus Benzol). F: 260°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv malachitgrüne, mit Dimethylanilin in Eisessiglösung eine schön grüne, allmählich in Olivgrün übergehende Färbung.

2. ***9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{27}H_{22}O_4 = C_6H_4<\substack{C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\\C(OH)(C_6H_4\cdot OH)}>C_6H_3\cdot CH_3$.

9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{29}H_{26}O_4 = CH_3\cdot C_{14}H_7(OH)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Methyl-anthrachinon und [4-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid in Gegenwart von Äther (H., C., *C. r.* **150**, 1293). — Weiße, an der Luft verwitternde Krystalle (aus Benzol). F: 208° (unkorr.). — Zersetzt in Eisessiglösung KI. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure prächtig eosinrot; diese Farbe geht beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser in Violett, Blau und Grün über. Gibt mit Dimethylanilin in Eisessiglösung eine grüne, in Braun übergehende Farbe.

4. Tetrakis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen $C_{30}H_{28}O_4 = [HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$.

Tetramethyläther $C_{34}H_{36}O_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$ mit Kupferpulver auf 210° (GATTERMANN, REICK, *B.* **28**, 2875). — Fluorescierende Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. — Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

Tetraäthyläther $C_{38}H_{44}O_4 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Analog dem Tetramethyläther (G., R., *B.* **28**, 2875). — Grün fluorescierende Blätter (aus Pyridin + Alkohol). F: 214°. — Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

16. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-72}O_4$.

Tetraoxy-Verbindung $C_{56}H_{40}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C & — & C(C_6H_5)(OH)\cdot(HO)C(C_6H_5) & — & C \\ | C_6H_4 & & & C_6H_4 & | \\ C & — & C(C_6H_5)(OH)\cdot(HO)C(C_6H_5) & — & C\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (?) (Dimolekulares Dioxydibenzalanthracen).

Tetraäthyläther $C_{64}H_{56}O_4 = C_{56}H_{36}(O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus dimolekularem Dibromdibenzalanthracen (Bd. V, S. 765) in siedendem Benzol mit Alkohol (LIPPMANN, FRITSCH, *A.* **351**, 64). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig.

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$.

Cyclohexanpentole-(1.2.3.4.5) $C_6H_{12}O_5 = H_2C\langle{}^{CH(OH)\cdot CH(OH)}_{CH(OH)\cdot CH(OH)}\rangle CH(OH)$.

a) ***Rechtsdrehendes Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5), Quercit*** $C_6H_{12}O_5 = H_2C\langle{}^{CH(OH)\cdot CH(OH)}_{CH(OH)\cdot CH(OH)}\rangle CH\cdot OH$. *V.* In den Eicheln (Früchte von Quercus pedunculata und Quercus sessiliflora) (BRACONNOT, *A. ch.* [3] **27**, 392; DESSAIGNES, *C. r.* **33**, 308; *A.* **81**, 103). In der Eichenrinde (JOHANSEN, *Ar.* **209**, 243; BÖTTINGER, *A.* **202**, 284; *B.* **14**, 1598; ETTI, *B.* **14**, 1827; v. LIPPMANN, *B.* **40**, 4936). Im Kork (BRÄUTIGAM, *C.* **1898** II, 889). In der Eichenmanna (?) (LUDWIG, *Ar.* **193**, 35). In den Blättern von Chamaerops humilis (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1766). Im Tubo-Curare (Paracurare) (BOEHM, *Ar.* **235**, 661). — *Darst.* Man erschöpft zerkleinerte Eicheln mit kaltem Wasser und engt den wäßr. Auszug im Vakuum bei höchstens 40° ein, fügt dann zur Zerstörung des beigemengten Zuckers Bierhefe hinzu, fällt mit Bleiessig, behandelt das Filtrat zuerst mit CO_2 oder verd. Schwefelsäure, dann mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation auf dem Wasserbade; der ausgeschiedene Quercit wird aus schwachem Alkohol umkrystallisiert (DESS., *J.* **1854**, 628; PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 9, 12). Sind dem Quercit Mineralsalze beigemengt, so muß er aus verd. Salzsäure umkrystallisiert werden (PR., *A. ch.* [5] **15**, 13).

Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Monoklin sphenoidisch (SENARMONT, *J.* **1857**, 505; PR., *C. r.* **85**, 808; *A. ch.* [5] **15**, 18; LEWIS, *Z. Kr.* **2**, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 607). F: 222—223° (PR., *A. ch.* [5] **15**, 24), 232° (v. LI.), 234° (BÖT., *B.* **14**, 1598), 235° (DESS., *C. r.* **33**, 308; *A.* **81**, 104), 235—237° (JOH.). D^{13}: 1,5845 (PR., *A. ch.* [5] **15**, 22). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Alkohol, besser in Wasser (PR., *A. ch.* [5] **15**, 24; v. LI.). Die gesättigten wäßr. Lösungen enthalten bei 12° 9%, bei 20° 11% Quercit (PR., *A. ch.* [5] **15**, 24). Dichten wäßr. Quercitlösungen: PR., *A. ch.* [5] **15**, 22, 23. $[\alpha]_D^{16}$: +24,3° (2 g in 26,1 ccm der wäßr. Lösung) (PR., *A. ch.* [5] **15**, 21); $[\alpha]_D^{20}$: +25,63° (1,5017 g gelöst in Wasser zu 25 ccm) (SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 387); $[\alpha]_D^{z}$: +27° (in Wasser; c = 7,2) (v. LI.). Erhöhung der spezifischen Drehung durch Bleiacetat in Gegenwart von Natronlauge: GROSSMANN, *Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1905**, 956. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **81**, 56. Quercit ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 710,1 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *Bl.* [2] **48**, 703; *A. ch.* [6] **13**, 341), 704,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 336). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 313.

Erhitzt man Quercit unter 20 mm Druck auf 235—250°, so zerfällt er teilweise in Wasser und eine sublimierende Verbindung $C_{12}H_{22}O_9$ (S. 1187); der Rückstand bildet eine spröde zerfließliche Masse, die geringe Mengen Quercitan (S. 1187) enthält (BR., *A. ch.* [5] **15**, 27, 29). Erhitzt man Quercit weiter im Vakuum auf 280—290°, so sublimieren Chinhydron, Chinon und Hydrochinon, zugleich entstehen eine in Tafeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 101—102°, eine bei 215° schmelzende körnige Substanz und eine pyrogallolähnliche Verbindung; bei 300—315° tritt völlige Zersetzung ein (PR., *A. ch.* [5] **15**, 30, 32). Einw. des elektrischen Gleichstromes auf Quercit in wäßr. Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 274. Bei der Oxydation des Quercits mit $KMnO_4$ entstehen neben anderen Produkten CO_2, Oxalsäure und Malonsäure (KILIANI, SCHÄFER, *B.* **29**, 1763). Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon (PR., *A. ch.* [5] **15**, 77). Durch Oxydation von Quercit mit Brom in Gegenwart von Wasser und Behandlung des Produktes mit Ag_2O wird ein Cyclohexantrioldion $C_6H_8O_5$ gebildet, das als Bis-phenylhydrazon (Syst. No. 2005) isoliert wurde (K., SCHÄ.). Salpetersäure (D: 1,39) liefert bei der Einw. auf Chinit geringe Mengen Schleimsäure und eine Trioxyglutarsäure (Bd. III, S. 552), neben anderen Produkten (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* **22**, 518; vgl. DESSAIGNES, *C. r.* **33**, 308; *A.* **81**, 104). Durch verd. Salzsäure wird Quercit nicht angegriffen; erhitzt man Quercit mit bei 10° gesättigter Salzsäure mehrere Tage im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade, so erhält man eine

kleine Menge Quercit-monochlorhydrin (S. 1151) neben Quercitanchlorhydrin (s. u.); beim Erhitzen auf 120—140° entsteht Quercit-trichlorhydrin (S. 741) (PR., *A. ch.* [5] **15**, 53, 54, 56). Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Quercit: PR., *A. ch.* [5] **15**, 61). Bei längerem Erhitzen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure auf 127° am Rückflußkühler entstehen Benzol, Phenol, Chinon, Hydrochinon, pyrogallolartige Verbindungen und jodhaltige Produkte, die beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Hexan liefern (PR., *A. ch.* [5] **15**, 70). Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° entstehen unter Wasserstoffentwicklung Chinon, Hydrochinon, Pyrogallol (?), CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malonsäure und Essigsäure (PR., *A. ch.* [5] **15**, 35). Quercit liefert beim Zusammenreiben mit konz. Schwefelsäure (DES., *C. r.* **33**, 308; *A.* **81**, 104), oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* **5**, 845) eine Quercitschwefelsäure. Bindung von CO_2 durch Quercit in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 387. Einw. von Acetylchlorid auf Quercit: HOMANN, *A.* **190**, 291; PR., *A. ch.* [5] **15**, 47. Über ein beim Erhitzen von Quercit mit Weinsäure entstehendes Produkt vgl. BERTHELOT, *C. r.* **45**, 270; *A. ch.* [3] **54**, 83. — Quercit schmeckt süß (BRACONNOT). Bierhefe ist ohne Wirkung auf Quercit (BRAC., *A. ch.* [3] **27**, 396; DES., *C. r.* **33**, 309; *A.* **81**, 105). Auch durch Schizosaccharomyces octosporus wird Quercit nicht vergoren (BEYERINCK, *Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk.* **18**, 57; *C.* **1894** II, 614). Wird in Gegenwart von $CaCO_3$ durch einen Schizomyceten unter Bildung von Buttersäure vergoren (FITZ, *B.* **11**, 45). Physiologische Wirkung des Quercits: BRISSEMORET, CHEVALIER, *C. r.* **147**, 217.

$2C_6H_{12}O_5 + CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen; wenig löslich in schwachem Alkohol; enthält bei 100° $1H_2O$ (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 15). — $2C_6H_{12}O_5 + BaO + 2H_2O$. Amorph; löslich in Alkohol und Wasser (DESSAIGNES, *C. r.* **33**, 309; *A.* **81**, 106).

Verbindung $C_{12}H_{22}O_9$. *B.* Beim Erhitzen von Quercit unter 20 mm Druck auf 235° bis 250° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 27). — Nadeln. F: 228—230°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. In Wasser weniger löslich als Quercit.

Quercitan $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim Verseifen von Quercitanchlorhydrin (s. u.) mit Baryt (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 59). — Nicht krystallisierbar. Löslich in Wasser und in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

Quercitanchlorhydrin $C_6H_9O_3Cl$. *B.* Neben Quercit-monochlorhydrin (S. 1151) beim Erhitzen von Quercit mit bei 10° gesättigter Salzsäure im Druckrohr auf dem Wasserbade (P., *A. ch.* [5] **15**, 54). — Zerfließliche zähe Masse. Unlöslich in Äther, löslich in absol. Alkohol. — Geht beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über. Schmeckt sehr süß.

Quercit-monoacetat $C_8H_{14}O_6 = C_6H_7(OH)_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Quercit mit 3 Tln. Eisessig im geschlossenen Rohr auf 120° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 40). — Fest, krystallisiert schwierig. Schwer löslich in Äther.

Quercit-diacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_7(OH)_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1,6 Tln. Quercit mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid und 10—12 Tln. Eisessig im geschlossenen Rohr auf 170° (HOMANN, *A.* **190**, 288; vgl. PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 46, 53). — Harte, zerreibliche Masse. Löslich in absol. Alkohol.

Quercit-triacetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_7(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Quercit mit 8—10 Tln. Eisessig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 43). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Schmeckt bitter.

Quercit-tetraacetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_7(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 1 Tl. Quercit und 2—3 Tln. Essigsäureanhydrid beim Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Lösung (HOMANN, *A.* **190**, 287; vgl. PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 46, 53). — Amorph, spröde und sehr hygroskopisch.

Quercit-pentaacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Quercit mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN, *A.* **190**, 284; PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 44). Beim Erhitzen von Quercit mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 60° bis 80° (P.) oder auf 100° (H.), neben einer chlorhaltigen Verbindung. — Amorph. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Äther (P.). Schmeckt sehr bitter (P.). — Entwickelt beim Erhitzen im Vakuum auf 270—280° Essigsäure und hinterläßt einen Rückstand, der vielleicht Quercitan-monoacetat ist (P.).

Quercit-monobutyrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_7(OH)_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Quercit und 2—3 Tln. Buttersäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100—115° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 48). — Halbfeste Masse. Löslich in Äther, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser. Schmeckt schwach bitter.

Quercit-tributyrat $C_{18}H_{30}O_8 = C_6H_7(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Quercit und 10—15 Tln. Buttersäure bei 150—160° (PRUNIER, *A. ch.* [5] **15**, 50). — Sirup; löslich in Alkohol und Äther. Schmeckt bitter.

Quercit-pentabutyrat $C_{26}H_{42}O_{10} = C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus dem Tributyrat und 20 Tln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 51). — Sirup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, sehr wenig in Wasser. Schmeckt bitter.

Quercit-distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_7(OH)_3(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Quercit und Stearinsäure bei 200° im geschlossenen Rohr (BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse Bd. II [Paris 1860], S. 219; *C. r.* **41**, 452). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Quercit-pentanitrat $C_6H_7O_{15}N_5 = C_6H_7(O \cdot NO_2)_5$. *B.* Man trägt 1 Tl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Tln. Salpetersäure-monohydrat und 10 Tln. Schwefelsäure ein (HOMANN, *A.* **190**, 288; vgl. DESSAIGNES, *C. r.* **33**, 308; *A.* **81**, 105). — Fast farbloses, durchsichtiges Harz. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in absol. Alkohol (H.; D.). Verpufft beim Erhitzen (H.; D.). — Liefert bei Behandlung mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung Quercit (D., *C. r.* **33**, 462; *A.* **81**, 251).

b) ***Linksdrehendes Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5)*** $C_6H_{12}O_5 =$ $H_2C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH \cdot OH$ (Diastereoisomer mit Quercit). *V.* In den Blättern von Gymnema sylvestre Br. (POWER, TUTIN, *Soc.* **85**, 624). — *Darst.* Man extrahiert die Blätter von Gymnema sylvestre mit heißem Alkohol, dampft das Extrakt zur Sirupkonsistenz ein, versetzt mit Wasser und entfernt den Alkohol auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Abkühlen, versetzt mit Schwefelsäure, filtriert und entfernt aus dem Filtrat die H_2SO_4 mit Bariumhydroxyd, schüttelt das Filtrat mit basischem Bleiacetat, entfernt den Niederschlag, beseitigt im Filtrat das Blei durch H_2S, engt unter vermindertem Druck ein, verdünnt dann mit Alkohol und läßt krystallisieren (P., T.). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Die Krystalle enthalten 1 Mol. H_2O, das bei 110° entweicht. F: 174°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: $-73,9°$ (in Wasser; c = 4,035). — Liefert bei der Oxydation mit NaOBr ein Cyclohexantrioldion. $KMnO_4$ oxydiert zu Malonsäure.

Pentaacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus linksdrehendem Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POWER, TUTIN, *Soc.* **85**, 626). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Krystallisiert aus Benzol oder aus Benzol-Petroläther mit 1 Mol. Benzol und schmilzt dann zwischen 87—97°; verliert das Krystallbenzol beim kurzen Erhitzen auf 80° oder im Verlaufe von 2—3 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: $-26,0°$ (in Chloroform; c = 2,697).

c) ***Derivate von Cyclohexanpentolen-(1.2.3.4.5)*** $C_6H_{12}O_5 =$ $H_2C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH \cdot OH$, ***deren sterische Zugehörigkeit fraglich ist.***

6-Brom-cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) $C_6H_{11}O_5Br =$ $BrHC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH \cdot OH$. *B.* Aus Condurit (S. 1153) und Bromwasser bei 50° neben 5.6-Dibrom-cyclohexantetrol-(1.2.3.4) (KUBLER, *Ar.* **246**, 650). — Platten von rhombischem Habitus (aus heißem Alkohol). Verliert bei 110° ca. 15,5% an Gewicht, vermutlich Krystallalkohol. F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, sehr wenig in Äther. Optisch inaktiv. — Die wäßr. Lösung schmeckt süß.

Pentaacetat des 6-Brom-cyclohexanpentols-(1.2.3.4.5), Inosit-monobromhydrin-pentaacetat $C_{16}H_{21}O_{10}Br = C_6H_6Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Erhitzen von Inosit-hexaacetat mit der $2^1/_2$-fachen Menge einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° und dann auf 150°, neben anderen Produkten (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1783). — Undeutliche Kryställchen (aus Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Eisessig. 100 ccm der bei 20° gesättigten absol. alkoh. Lösung enthalten 0,015 g; 0,5 g lösen sich in 75 ccm siedendem absol. Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100°. Beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat erhält man eine FEHLINGsche Lösung reduzierende Substanz. Zinkstaub und Eisessig erzeugen die Verbindung $C_{14}H_{18}O_8$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{18}O_8$. *B.* Beim Erwärmen von Inosit-monobromhydrin-pentaacetat mit Eisessig und Zinkstaub (MÜLLER, *Soc.* **91**, 1791). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_5$.

Pentaoxybenzol $C_6H_6O_5 = C_6H(OH)_5$.

a) Präparat von Wenzel, Weidel. *B.* Man kocht 2.4.6-Triamino-resorcin-diäthyläther mit Wasser und verseift das Reaktionsprodukt mit HI (WEN., WEI., *C.* **1903 II**, 829). — Krystalle (aus konz. Jodwasserstoffsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

b) Präparat von Einhorn, Cobliner, Pfeiffer. *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von salzsaurem 4.6-Diamino-pyrogallol mit Wasser zum Sieden unter Einleiten von CO_2 (E., C., P., *B.* **37**, 122). — Schwach violette Nädelchen (aus Essigester durch Benzol). Schwärzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol; in Alkalien mit grüner Farbe löslich. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkel rotbraun gefärbt.

Pentaacetoxy-benzol $C_{16}H_{16}O_{10} = C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Pentaoxybenzol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 123). — Nadeln (aus absol. Alkohol-Gasolin). F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Gasolin und Wasser.

2.5-Dioxy-1.3.4-tris-phenylthio-benzol, Tris-phenylthio-hydrochinon $C_{24}H_{18}O_2S_3 = C_6H(OH)_2(S\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus 6 g 2.5- oder 2.6-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4) beim Kochen mit 5 g Thiophenol in 250 ccm Eisessig (POSNER, *A.* **336**, 140). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5—112,5°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkali. — Liefert bei der Oxydation in alkoh.-alkal. Lösung mit $FeCl_3$ 2.3.5-Tris-phenylthio-benzochinon-(1.4).

2.5-Dioxy-1.3.4-tris-benzylthio-benzol, Tris-benzylthio-hydrochinon $C_{27}H_{24}O_2S_3 = C_6H(OH)_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Man löst 2 g 2.5-Bis-benzylthio-benzochinon-(1.4) und 0,8 g Benzylmercaptan in Eisessig und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 154). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 94° bis 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Gibt bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in alkal. Lösung 2.5-Bis-benzylthio-benzochinon-(1.4). Bei der Acetylierung erhält man 1.4-Diacetoxy-2.5-bis-benzylthio-benzol.

2.5-Diacetoxy-1.3.4-tris-phenylthio-benzol, Tris-phenylthio-hydrochinon-diacetat $C_{28}H_{22}O_4S_3 = C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Tris-phenylthio-hydrochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (POSNER, *A.* **336**, 141). — Derbe Krystallkörner (aus Eisessig). F: 101—101,5°.

3. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_5$.

1.2.4.5.6-oder 1.2.4.7.8-Pentaoxy-naphthalin $C_{10}H_8O_5 = C_{10}H_3(OH)_5$.

Pentaacetat $C_{20}H_{18}O_{10} = C_{10}H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Man trägt Naphthazarindiacetat in ein Gemisch von Acetanhydrid und etwas H_2SO_4 ein und läßt einige Wochen stehen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 348). — Weißes Krystallpulver. F: 179°.

4. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. **2.4.6.3'.5'-Pentaoxy-diphenyl (?), Phloroglucid** $C_{12}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_2(OH)_3$ (?) s. S. 1099—1100.

2. **Pentaoxy-Verbindungen** $C_{13}H_{12}O_5$.

1. ***2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-ditan, 2-[3.4-Dioxy-benzyl]-phloroglucin*** $C_{13}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-ditan $C_{18}H_{22}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol (S. 1203) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 722). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108°.

2. ***2.4.5.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.5.4'.α-Pentaoxy-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[2.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.5.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C_6H_2(OH)$_3$.

α-Oxy-2.4.5.4'-tetramethoxy-ditan, 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5$ = CH_3·O·C_6H_4·CH(OH)·C_6H_2(O·CH_3)$_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd und 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther-Benzol (Székı, *C.* **1909 II**, 1329). — Kryställchen (aus heißem Alkohol). F: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

3. ***2.4.6.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.6.4'.α-Pentaoxy-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.6.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C_6H_2(OH)$_3$.

α-Oxy-2.4.6 4'-tetramethoxy-ditan, 2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5$ = CH_3·O·C_6H_4·CH(OH)·C_6H_2(O·CH_3)$_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **39**, 4024). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 103°. Konz. Schwefelsäure löst orangerot. Die alkoh. Lösung, mit etwas Salzsäure versetzt, färbt sich am Sonnenlicht violettrot.

4. ***2.4.3'.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.3'.4'.α-Pentaoxy-ditan, [2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.3'.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(OH)$_2$]$_2$.

α-Oxy-2.4.3'.4'-tetramethoxy-ditan, 2.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(O·CH_3)$_2$]$_2$. *B.* Durch Kochen von 2.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (König, v. Kostanecki, *B.* **39**, 4031). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 108°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

5. ***2.5.3'.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.5.3'.4'.α-Pentaoxy-ditan, [2.5-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.5.3'.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(OH)$_2$]$_2$.

α-Oxy-2.5.3'.4'-tetramethoxy-ditan, 2.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(O·CH_3)$_2$]$_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (Kö., v. Ko., *B.* **39**, 4030). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau. — Bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung entsteht 2.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, z. T. tritt Spaltung ein.

6. ***3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-ditan, Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(OH)$_2$]$_2$.

α-Oxy-3.4.3'.4'-tetramethoxy-ditan, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5$ = HO·CH[C_6H_3(O·CH_3)$_2$]$_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (Kö., v. Ko., *B.* **39**, 4029). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 50—60° langsam entweicht. F: 95°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot. — Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung erhält man 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, z. T. tritt Spaltung ein.

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_5$.

1. ***α-Oxy-α.α-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-propan, Äthyl-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol*** $C_{15}H_{16}O_5$ = [(HO)$_2C_6H_3$]$_2$C(OH)·CH_2·CH_3.

α-Oxy-α.α-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-propan, Äthyl-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{19}H_{24}O_5$ = [(CH_3·O)$_2C_6H_3$]$_2$C(OH)·CH_2·CH_3. *B.* Aus 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon und Äthylmagnesiumbromid (Kauffmann, Grombach, *A.* **344**, 76). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. Gibt mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung. — Die mit $CaCl_2$ versetzte Benzollösung liefert mit HCl α.α-Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-α-propylen.

2. ***2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-äthyl-diphenylmethan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-3-äthyl-phenyl]-methan*** $C_{15}H_{16}O_5$ = (HO)$_2C_6H_3$·CH_2·C_6H(C_2H_5)(OH)$_3$.

Pentamethyläther $C_{20}H_{26}O_5$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·C_6H(C_2H_5)(O·CH_3)$_3$. *B.* Man reduziert Catechin-tetramethyläther (Syst. No. 2452) mit Natrium und siedendem Alkohol und behandelt das (nicht rein dargestellte) 4-Oxy-2.6.3'.4'-tetramethoxy-3-äthyl-diphenylmethan mit Dimethylsulfat und Alkali (v. Kostanecki, Lampe, *B.* **40**, 722). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83—84°.

3. ***4.3'.4'.5'.α-Pentaoxy-3-äthyl-diphenylmethan, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-3-äthyl-phenyl]-carbinol*** $C_{15}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

α-Oxy-4.3'.4'.5'-tetramethoxy-3-äthyl-diphenylmethan $C_{19}H_{24}O_5 = C_2H_5\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4.3'.4'.5'-Tetramethyl-3-äthyl-benzophenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665 Anm.). — Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 86—88°. Löst sich in konz. Schwefelsäure fuchsinrot.

5. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_5$.

1.5.6-Trioxy-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrinden $C_{16}H_{16}O_5 =$

$$HO\cdot, HO\cdot C_6H_2\begin{cases}CH(OH)\\ CH_2\end{cases}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2.$$

1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden $C_{19}H_{22}O_5 = C_{16}H_{11}(OH)_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Reduktion des Kaliumsalzes des 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindons-(1) in Wasser mit Natriumamalgam, wobei die Lösung durch Zusatz von Essigsäure stets schwach alkalisch gehalten wird (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1100). — Farbloser Niederschlag. Ist frisch bereitet in kalter Kalilauge vollständig löslich. — Gibt beim Erwärmen mit Lösungsmitteln die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2423).

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\begin{cases}O\text{—}CH\text{—}\\ CH_2\text{—}CH\cdot CH_2\cdot\end{cases}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$$

6. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***1.2.3.9.10-Pentaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4\begin{Bmatrix}C(OH)\\ C(OH)\end{Bmatrix}C_6H(OH)_3$.

Pentaacetat $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{14}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Anthragallol (Syst. No. 830), Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* **21**, 1172). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 203°.

2. ***1.2.6.9.10-Pentaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3\begin{Bmatrix}C(OH)\\ C(OH)\end{Bmatrix}C_6H_2(OH)_2$.

Pentaacetat $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{14}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Behandlung von Flavopurpurin (Syst. No. 830) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* **21**, 442). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 239—240°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkali. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

7. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_5$.

1.6.7-Trioxy-2-[3.4-dioxy-phenyl]-naphthalin $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_3C_{10}H_4\cdot C_6H_3(OH)_2$.

1-Oxy-6.7-dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_{10}H_4(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Papaverinjodmethylat (Syst. No. 3176) mit 3—4 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge unter Luftabschluß (DECKER, DUNANT, *A.* **358**, 323; DE., *A.* **362**, 311). — Nadeln (aus Chloroform). F: 180°; leicht löslich in Alkali (DE., DU.). Löst sich in Schwefelsäure mit hellgrüner, beim Erwärmen in Violettrot übergehender Farbe (DE.). Bildet krystallinische Alkalisalze (DE.). — Durch Oxydation entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (DE.).

$$\left[(CH_3\cdot O)_2C_{10}H_3(=O)(=)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\right]_2$$

1.6.7-Trimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin $C_{21}H_{22}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{10}H_4\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin und Methylsulfat in warmer alkal. Lösung (DECKER, *A.* **362**, 313). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°. Unzersetzt sublimierbar. 100 Tle. Benzol lösen bei 15° 4,5 Tle.

8. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_5$.

1. ***2.5.2'.5'.α-Pentaoxy-triphenylmethan, 2.5.2'.5'.α-Pentaoxy-tritan, Phenyl-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$.

α-Oxy-2.5.2'.5'-tetramethoxy-tritan, 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-tritanol $C_{23}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Nach der GRIGNARDschen Methode aus der Magnesiumverbindung des Jodhydrochinondimethyläthers und 2.5-Dimethoxy-benzophenon in Äther (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4424). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, CS_2, schwerer in Alkohol, Eisessig, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe; konz. Salzsäure wird in der Kälte schwach, in der Hitze stärker grün gefärbt. — Liefert beim Leiten von HCl in die alkoh. Lösung 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylmethan.

2. ***3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-triphenylmethan, 3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-tritan, Phenyl-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$.

3.4.α-Trioxy-3'.4'-dimethoxy-tritan, 3.4-Dioxy-3'.4'-dimethoxy-tritanol $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2] \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt 3.4-Dimethoxy-benzophenon mittels PCl_5 in das Chlorid über, behandelt dieses in CS_2-Lösung mit Brenzcatechin (gelöst in Äther) und $AlCl_3$ und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (SACHS, THONET, *B.* **37**, 3331). — F: 73—74°. — Verliert bei 80° Wasser unter Übergang in das entsprechende Fuchson.

9. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_5$.

γ-Oxy-α-phenyl-γ.γ-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen (?), Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-styryl-carbinol $C_{21}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$. Vgl. hierzu den Artikel Resorcincinnamylein $C_{21}H_{18}O_5$ bei Zimtsäure, Syst. No. 948.

F. Hexaoxy-Verbindungen.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$.

Cyclohexanhexole-(1.2.3.4.5.6) $C_6H_{12}O_6 =$
HO · HC<CH(OH) · CH(OH)>CH · OH.
<CH(OH) · CH(OH)>

a) ***Rechtsdrehender Inosit, d-Inosit***, β-Inosit, Matezodambose $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$. Über Identität von Matezodambose mit β-Inosit s. COMBES, *C. r.* **110**, 46, sowie auch MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 278. — *B.* Aus Pinit (S. 1193) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (MAQUENNE, *C. r.* **109**, 813; *A. ch.* [6] **22**, 271) oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 110° (GIRARD, *C. r.* **77**, 996; *J.* **1873**, 834; vgl. *C. r.* **110**, 84). — Wasserfreie Krystalle (aus wäßr. Alkohol), Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern leicht und werden bei 100° schnell wasserfrei (M., TANRET, *C. r.* **110**, 87; M.). Rhombisch bisphenoidisch (Dihydrat) (WYROUBOW, *C.* **1902** II, 1498; *Z. Kr.* **36**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 608). Erweicht bei langsamem Erhitzen bei 210° (M.; M., T.). F: 235° (G.), 247° (M., T.), 247—248° (korr.) (M.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (M.). 1,8329 g der bei 11° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,7399 g des wasserfreien d-Inosits; 1 Tl. wasserhaltiger Inosit braucht bei 13° ca. 2,3 Tle. Wasser zur Lösung (M.). Wärmetönung beim Lösen von d-Inosit in Wasser: BERTHELOT, *C. r.* **110**, 1244. $[\alpha]_D$: 65,0° (12 g wasserfreier d-Inosit in 100 ccm der wäßr. Lösung) (M.; M., T.). d-Inosit gibt mit HNO_3 dieselbe Reaktion wie der inaktive Inosit (M.). — Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht bei 160—170° 2.4.6-Trijodphenol (M.).

Monomethyläther, Pinit, β-**Pinit, Sennit, Matezit** $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$. *V.* Im Saft von Pinus Lambertiana Dougl. (Californien) (BERTHELOT, *C. r.* **41**, 395; *A. ch.* [3] **46**, 76; *J.* **1855**, 675; JOHNSON, *Amer. Journ. Science* [2] **22**, 7; WILEY, *Am. Soc.* **13**, 228). Findet sich im Cambia saft von Nadelhölzern und ist daher in den sirupösen Mutterlaugen enthalten, die bei der Coniferin-Darstellung abfallen (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 609). In den Sennesblättern (DRAGENDORFF, KUBLY, *Z.* **1866**, 413; MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 278). In den Poren des Kautschuks von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen mateza roritina genannt wird (GIRARD, *C. r.* **77**, 995; *J.* **1873**, 834; *C. r.* **110**, 84; COMBES, *C. r.* **110**, 46; MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 279). — Warzen (aus Wasser). F: 186° (korr.) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 267), 186,5°, 187° (COM.). Äußerst löslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Chloroform; D: 1.52 (B., *C. r.* **41**, 395; *A. ch.* [3] **46**, 80). $[\alpha]_D$: +65,51° (in 8%iger wäßr. Lösung) (M.). Schmeckt süß (B., *A. ch.* [3] **46**, 78). — Wird von verd. Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen (B., *A. ch.* [3] **46**, 82; M.). Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung (B., *A. ch.* [3] **46**, 82). Von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) wird Pinit in CH_3I und d-Inosit zerlegt (G.; M.). Verhalten gegen konz. Salpetersäure und Schwefelsäure: B., *A. ch.* [3] **46**, 82; M. Pinit reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme (B., *A. ch.* [3] **46**, 82). Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$: M. Über ein beim Erhitzen von Pinit mit d-Weinsäure entstehendes Produkt vgl. BERTHELOT, *C. r.* **45**, 270; *A. ch.* [3] **54**, 84. Über 2 Stearate des Pinits s. BERTHELOT, *C. r.* **41**, 454; Chimie organique fondée sur la synthèse Bd. II [Paris 1860], S. 216. — $C_7H_{14}O_6 + 2\,PbO$ (?). *B.* Beim Versetzen einer konz. Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung (B., *A. ch.* [3] **46**, 79). Käsiger Niederschlag.

Hexaacetat $C_{19}H_{26}O_{12} = C_6H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Kochen von d-Inosit mit Essigsäureanhdrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 275; M., TANRET, *C. r.* **110**, 86). — Amorph. $[\alpha]_D$: +9,75° (in 6,2%iger alkoh. Lösung) (M.; M., T.).

b) ***Linksdrehender Inosit, l-Inosit*** $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$. *B.* Beim Kochen von Quebrachit (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (TANRET, *C. r.* **109**, 909; DE JONG, *R.* **25**, 49). — Nadeln mit $2\,H_2O$ (aus Wasser); verwittert leicht (T.). Rhombisch bisphenoidisch (Dihydrat) (WYROUBOW, *C.* **1902 II**, 1498; *Z. Kr.* **39**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 608). Erweicht gegen 210° (MAQUENNE, T., *C. r.* **110**, 86). F: 236° (DE J.), 238° (T.), 247° (M., T.). Siedet im Vakuum gegen 250° (T.). Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; löst sich bei 12° in 2,3 Tln. Wasser (T.). $[\alpha]_D^{20}$: −64,1° (in 4%iger wäßr. Lösung) (DE J.; vgl. auch M., T.). Wärmetönung beim Lösen von l-Inosit in Wasser: BERTHELOT, *C. r.* **110**, 1245. — Gibt mit Salpetersäure die SCHERERsche Inosit-Reaktion (S. 1196) (T.).

Monomethyläther, Quebrachit $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$. *V.* In dem Milchsaft von Hevea brasiliensis (DE JONG, *R.* **25**, 48). In der Quebrachorinde (Rinde von Aspidosperma Quebracho-blanco) (TANRET, *C. r.* **109**, 908). — *Darst.* Man mischt gepulverte Quebrachorinde mit Kalkmilch, extrahiert mit Alkohol, dampft das Extrakt ein, neutralisiert mit Essigsäure, versetzt mit basischem Bleiacetat, filtriert, fällt mit ammoniakalischem Bleiacetat, zersetzt die Bleiverbindung des Quebrachits durch verd. Schwefelsäure, dampft zum Sirup ein, löst in Alkohol von 90 Volumprozent, fällt mit Äther, löst den Niederschlag in Wasser, dampft ein und läßt krystallisieren; die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit wenig verd. Alkohol, löst in Wasser, entfärbt die Lösung, dampft ein, nimmt mit siedendem 60%igem Alkohol auf und läßt die konz. Lösung krystallisieren (T.). — Prismen. F: 186—187° (T.), 190—191° (DE J.). Siedet im Vakuum gegen 210° (T.). D°: 1,54 (T.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (T.; DE J.). Löst sich bei 10° in 1,7 Tln. Wasser (T.). $[\alpha]_D^{20}$: −80,2° (in 8%iger wäßr. Lösung) (DE J.). Schmeckt süß (T.). — Wird durch Bierhefe nicht vergoren; reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze (T.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhält man l-Inosit (T.; DE J.).

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. Amorph. $[\alpha]$: −10° (in 6,2%iger alkoh. Lösung) (MAQUENNE, TANRET, *C. r.* **110**, 86).

c) ***Inaktiver spaltbarer Inosit, dl-Inosit*** $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$. *V.* Zu 0,4% in den frischen Beeren der Mistel, neben 1,2% inaktivem nichtspaltbarem Inosit und reduzierenden und vergärbaren Zuckern (TANRET, *C. r.* **145**, 1196). — *B.* Entsteht beim Vermischen der wäßr. Lösungen des d- und l-Inosits (MAQUENNE, TANRET, *C. r.* **110**, 87). — Monoklin prismatisch (WYROUBOW, *C.* **1902 II**, 1498; *Z. Kr.* **39**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 608). F: 253° (M., T.) (MAQUENNEscher Block) (T., *C. r.* **145**, 1198). 1 Tl. löst sich bei 11° in 26 Tln., bei 15° in 22 Tln. Wasser (M., T.), bei 17° in 16.7 Tln. (T., *C. r.* **145**, 1198). Wärmetönung beim Lösen des dl-Inosits in Wasser: BERTHELOT, *C. r.* **110**, 1245. — Aspergillus niger, in einer Lösung von dl-Inosit kultiviert, verbraucht in der Wärme beide Komponenten gleichzeitig; in der Kälte jedoch zuerst den d-Inosit (T., *Bl.* [3] **17**, 921).

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Aus dl-Inosit mit Essigsäureanhydrid (M., T., *C. r.* **110**, 87; T., *C. r.* **145**, 1197). — Tafeln. F: 111° (M., T.; T.).

d) ***Inaktiver nichtspaltbarer Inosit,*** Phasaeomannit, Dambose $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$. Zur Identität der Dambose mit inaktivem Inosit vgl. MAQUENNE, *C. r.* **104**, 1853; *A. ch.* [6] **12**, 566.

V. Findet sich außerordentlich häufig im Tier- und Pflanzenreich; die Inositmenge erreicht in den Früchten und gewissen Samen vor deren Reife ihr Maximum und ist nahezu völlig wieder verschwunden, wenn die Frucht, bezw. der Samen den Höchstgehalt an Zucker, Stärke oder Öl erreicht hat (VOHL, *A.* **99**, 128; MEILLÈRE, *C.* **1908** II, 1445). Im Rhizom der Quecke (FICK, *Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland* **26**, 117). In unreifen Beeren und im Kraut des Spargels (MARMÉ, *A.* **129**, 223). In den Walnußblättern: TANRET, VILLIERS, *C. r.* **84**, 393; **86**, 486; *J.* **1877**, 902; **1878**, 923; *A. ch.* [5] **23**, 390). In den Blättern der Ulme (FICK). In den frischen Triebspitzen und jüngeren Blättern des Hopfens (FICK). Zu 1,2% in den frischen Beeren der Mistel, neben 0,4% dl-Inosit und reduzierenden und vergärbaren Zuckern (TANRET, *C. r.* **145**, 1196). In der Aristolochia sipho (FICK). In den Blättern und den Wurzelknollen des Eisenhuts (FICK). Im Weißkohl (Blätter von Brassica oleracea capitata alba (MARMÉ). In den Blättern und Trieben von Ribes saxatilis und der Hortensie (FICK). In Sauerkirschen, besonders in unreifen (KEIM, *Fr.* **30**, 404, 409). In den unreifen Früchten der Robinie, Robinia pseudacacia (MARMÉ). In den unreifen Früchten, jungen Trieben und Blättern von Caragana frutescens (FICK). In den grünen Samen der Saubohne (FICK). In den unreifen Früchten der Linse (MARMÉ). In den keimenden Samen der Platterbse, Lathyrus sativus (SOAVE, *C.* **1906** II, 1726). Über Vorkommen von inaktivem Inosit in keimenden Samen vgl. auch: FICK, *Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland* **26**, 131. In den grünen Hülsen und unreifen Samen der Gartenerbse (Pisum sativum) (MARMÉ; FICK). In den grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von Phaseolus vulgaris (VOHL, *A.* **99**, 125; **101**, 50; **105**, 330; FICK). In den Samen von Samadera indica (VAN DER MARCK, *Ar.* **239**, 103). In den Blättern und Zweigspitzen des Bergahorns (FICK). In jungen Trieben und Blättern der Weinrebe (NEUBAUER, *Fr.* **12**, 45; FICK). In den unreifen Trauben, im Traubensafte und im Wein (HILGER, *A.* **160**, 334; SOAVE; PERRIN, *C.* **1909** II, 564). In den unreifen Früchten und den Trieben des „wilden Weins", Ampelopsis quinquefolia (FICK). In den Trieben und unreifen Früchten der Passionsblume, Passiflora coccinea (FICK). In den Blättern des Epheus (FICK). In den Blättern von Aralia papyrifera (FICK). In den Blättern und Stengeln der Petersilie und des Sellerie (FICK). In der Wurzel der Möhre (FICK). In den Blättern der Esche (GINTL, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, mat.-nat. Cl.* **57** II, 769; *J.* **1868**, 800; FICK). In den Blättern und frischen Trieben von Ligustrum vulgare (FICK). In den Sprossen der Kartoffel (MARMÉ). In den Blättern von Digitalis purpurea und den Digitalis-Extrakten (MARMÉ). In den Beeren von Sambucus racemosa (FICK). In den keimenden Samen von Helianthus annuus (SOAVE, *C.* **1906** II, 1726). In den Blättern und Stengeln des Löwenzahns (MARMÉ). — Im Muskelfleische (SCHERER, *A.* **73**, 322). Im Herzmuskel (SSOKOLOW bei SCHERER, *A.* **81**, 375 Anm.). In der Lunge, in den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* **99**, 289). Im Ochsengehirn (MÜLLER, *A.* **103**, 140, 156). Über Vorkommen von Inosit im Blut, Muskeln und inneren Organen der Rinder und Kaninchen vgl. auch: MARMÉ, *A.* **129**, 225; ROSENBERGER, *H.* **57**, 464; **58**, 369; STARKENSTEIN, *H.* **58**, 162. In der Schilddrüse (TAMBACH, *P. C. H.* **37**, 167; FRÄNKEL, *C.* **1896** I, 1203). In der Milch, der Leber und im Harn des Hundes (ROSENBERGER, *H.* **57**, 466). Vorkommen in Vögeln, Cephalopoden usw.: KRUKENBERG, *J. Th.* **1881**, 343. Im Menschenhirn (MÜLLER; STARKENSTEIN, *H.* **58**, 163). In den Nieren des Menschen (CLOËTTA). Im Menschenharn bei Morbus Brightii (CLOËTTA), bei Diabetes insipidus (?) und im Harn Gesunder bei übermäßiger Wasserzufuhr (KÜLZ, *Fr.* **18**, 135).

B. Aus Phytin (S. 1197) durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren (WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2301; SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **40**, 121; POSTERNAK, D. R. P. 160470; *C.* **1905** I, 1575; SOAVE, *C.* **1906** II, 1726; WINDISCH, *C.* **1908** I, 865). Aus Phytin oder Phytinsäure durch Einw. von Phytase (SUZUKI, YOSHIMURA, TAKAISHI, *C.* **1907** II, 1637; WINDISCH).

Darst. Man kocht getrocknete Walnußblätter $1^1/_2$ Stde. mit **5**—**6** Tln. Wasser aus, fällt die Lösung kochend heiß mit Kalkmilch, filtriert, fällt das Filtrat mit Bleizucker und das Filtrat vom Bleiniederschlag durch Bleiessig und Ammoniak; dieser Niederschlag (unreines Bleisalz des Inosits) wird in Wasser suspendiert und durch H_2S zerlegt, die wäßr. Lösung wird abfiltriert und zum Sirup verdunstet. Zu diesem gibt man unter Erwärmung auf dem Wasserbade gewöhnliche Salpetersäure in sehr kleinen Portionen (im ganzen 7—8% des Volumens des Sirups), bis der Zusatz der Salpetersäure keine Kohlensäureentwicklung mehr hervorruft und fast völlige Entfärbung eingetreten ist. Dann erhitzt man noch einige Minuten auf dem Wasserbade und fügt 4—**5** Vol. Alkohol und nach dem Erkalten 1 Vol. Äther hinzu. Am nächsten Tage gießt man die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Inosit ab, wäscht ihn mit Alkohol und krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Essigsäure und Wasser um.

Zur Reinigung löst man ihn in wenig kochendem Wasser, g ht ca. 5% des Volums der Flüssigkeit an reiner Salpetersäure hinzu, erhitzt auf 100°, fällt in gleicher Weise wie das erste Mal mit Alkohol und Äther, krystallisiert aus Essigsäure um, löst wieder in Wasser, fällt bei Siedehitze mit Baryt, befreit die filtrierte Lösung vom Baryt durch kohlensaures Ammoniak, dampft ein und krystallisiert den Inosit aus Wasser um (MAQUENNE, *C. r.* **104**, 225; *A. ch.* [6] **12**, 89). — Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlunge usw. in der Kälte mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt, filtriert, versetzt das Filtrat mit Bleizucker, filtriert, fällt den Inosit durch Bleiessig aus, zerlegt den Niederschlag mit H_2S, läßt die Harnsäure auskrystallisieren, dampft die wäßr. Lösung ein und versetzt mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung (CLOËTTA).

Inosit krystallisiert aus heißer Essigsäure beim Abkühlen oder aus Wasser oberhalb 50° wasserfrei aus, unterhalb dieser Temperatur mit 2 Mol. Wasser; der wasserhaltige Inosit verwittert an der Luft und wird bei 100° wasserfrei (SCHERER, *A.* **73**, 323; VOHL, *A.* **99**, 126; **101**, 51; **105**, 331; TANRET, VILLIERS, *A. ch.* [5] **23**, 391; MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 94). Wasserhaltiger Inosit krystallisiert monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Mat.-Nat. Cl.* **58** II, 121; v. Z. bei GINTL, *J.* **1868**, 800; TA., VI., *A. ch.* [5] **23**, 391; WYROUBOW, *C.* **1902** II, 1498; *Z. Kr.* **39**, 315; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 609). Inosit schmilzt bei 217—218° (MAQ., *C. r.* **104**, 226; *A. ch.* [6] **12**, 95), 225,7° (korr.) (FICK). Siedet im Vakuum bei 319° (MAQ., *C. r.* **104**, 226; *A. ch.* [6] **12**, 95). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (SCHERER, *A.* **73**, 325; VOHL, *A.* **99**, 126), leicht löslich in verd. Essigsäure (MAQ., *C. r.* **104**, 226; *A. ch.* [6] **12**, 94). D^{15}: 1,524 (wasserhaltig), 1,752 (wasserfrei) (TA., VI., *A. ch.* [5] **23**, 392). 1 Tl. wasserhaltiger Inosit löst sich bei 12° in 10 Tln. Wasser (TA., VI., *A. ch.* [5] **23**, 393), bei 23,6° in 5,7 Tln. (MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 93). Spez. Gew. der bei 10,5° gesättigten wäßr. Lösung: 1,028; dieselbe enthält 6,347% wasserfreien Inosit (GINTL). Spez. Gew. der bei 19° gesättigten wäßr. Lösung: 1,0548; sie enthält 14,294% Inosit (VOHL, *A.* **105**, 330). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, *C. r.* **110**, 1246. Molekulare Verbrennungswärme beim konstanten Vol. (wasserfrei): 666,5 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *Bl.* [2] **46**, 703; *A. ch.* [6] **13**, 342); 662,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 57. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 313.

Beim Erhitzen von Inosit wurde Furfurol erhalten (NEUBERG, *Bio. Z.* **9**, 551). Bei der Oxydation mit CrO_3 in der Kälte entstehen CO_2 und Ameisensäure; mit $KMnO_4$ wurde in neutraler oder schwach saurer Lösung nur CO_2 erhalten (MAQ., *C. r.* **104**, 297; *A. ch.* [6] **12**, 121). Inosit gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz etwas Oxalsäure und ein Oxydationsprodukt, das beim Stehen an der Luft in Rhodizonsäure übergeht (H. MÜLLER, *Soc.* **91**, 1792). Eine ammoniakalische Silbercarbonatlösung oxydiert Inosit zu Oxalsäure (H. MÜLLER). Beim Erhitzen von inaktivem Inosit mit konz. Salpetersäure unter Rückfluß entsteht Oxalsäure (MAQ., *C. r.* **104**, 298; *A. ch.* [6] **12**, 112; vgl. VOHL, *A.* **99**, 128; **105**, 332; GIRARD, *C. r.* **67**, 824; *J.* **1868**, 772). Durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure auf dem Wasserbade läßt sich Oxydation zu Tetraoxychinon und Rhodizonsäure bewirken (MAQ., *C. r.* **104**, 298; *A. ch.* [6] **12**, 112). Inosit reduziert ammoniakalische, mit etwas NaOH versetzte Silberlösung unter Spiegelbildung (MAQ., *C. r.* **104**, 227; *A. ch.* [6] **12**, 97). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (TA., VI., *A. ch.* [5] **23**, 393; MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 97; vgl. auch: SCHERER, *A.* **73**, 326; VOHL, *A.* **99**, 127). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 110; FICK). Reduktion mit Zinkstaub: MAQ., *C. r.* **104**. 297; *A. ch.* [6] **12**, 110. Inosit wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor am Rückflußkühler nur sehr langsam angegriffen; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,85) und rotem Phosphor auf 150—170° entstehen Phenol, 2.4.6-Trijod-phenol und eine Spur Benzol (MAQ., *C. r.* **104**, 297; *A. ch.* [6] **12**, 110). Inosit wird durch verd. Säuren und Alkalien bei 100° nicht angegriffen (SCHERER, *A.* **73**, 325; MAQ., *C. r.* **104**, 227; *A. ch.* [6] **12**, 98). Rauchende Salzsäure ist selbst bei 200° ohne Wirkung (MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 108). Beim Schmelzen mit Kali wird Oxalsäure gebildet (MAQ., *A. ch.* [6] **12**, 122). Einw. von Chlor, Brom, PCl_3, PCl_5 und PBr_5 auf Inosit: GIRARD, *C. r.* **67**, 824; *J.* **1868**, 772; MAQ., *C. r.* **104**, 227; *A. ch.* [6] **12**, 108, 122. Einw. von Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte: GIRARD, *C. r.* **67**, 824; *J.* **1868**, 773; *Z.* **1868**, 67. — Beim Erhitzen von Inosit mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf 170° bezw. 125° erhält man Inosithexaacetat und ein Gemisch niedriger acetylierter Produkte (MAQ., *C. r.* **104**, 1719; *A. ch.* [6] **12**, *100*, *103*; vgl. FICK). *Arbeitet man in Gegenwart von* $ZnCl_2$, *so wird die Ausbeute* an Hexaacetat besser (MAQ., *C. r.* **104**, 1719; *A. ch.* [6] **12**, 105). Benzoylchlorid reagiert mit Inosit bei 150° unter Bildung des Inosit-hexabenzoats und chlorhaltiger Benzoylderivate; Gegenwart von Zink begünstigt die Reaktion (MAQ., *C. r.* **104**, 1720; *A. ch.* [6] **12**, 103).

Inakt. Inosit schmeckt süß (SCHERER, *A.* **73**, 325). Inosit wird durch Penicillium glaucum nicht verändert (MAQ., *C. r.* **104**, 227; *A. ch.* [6] **12**, 97). Von Hefe wird er nicht vergoren (SCHERER, *A.* **73**, 326). In Berührung mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide wird er

unter Bildung von Buttersäure und Milchsäure gespalten (SCHERER, *A.* **73**, 327; HILGER, *A.* **160**, 335; VOHL, *B.* **9**, 984). Nach subkutaner Injektion von inakt. Inosit bei Kaninchen findet sich im Harn inakt. Milchsäure (P. MAYER, *Bio. Z.* **9**, 533). Physiologische Wirkung des inakt. Inosits: BRISSEMORET, CHEVALIER, *C. r.* **147**, 217.

Inosit wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird (CLOETTA; vgl. VOHL, *A.* **101**, 55; **105**, 332). Inosit wird aus durch NH_3 genau neutralisierter Lösung in der Hitze durch überschüssiges Kupferacetat vollständig, und zwar vor sämtlichen Zuckern gefällt (MEILLÈRE, *C.* **1907** II, 1759). Verdampft man ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinblech fast bis zur Trockne, übergießt den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne, so hinterbleibt ein rosenroter Fleck (SCHERER, *A.* **81**, 375). Verdampft man ein Gemisch von Inosit und verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fügt etwas Strontiumacetatlösung hinzu, so tritt Violettfärbung mit schwach grünem Schimmer ein (FICK, *Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland* **28**, 104). Verdunstet man eine wäßr. Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Mercurinitratlösung hinzu, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der, auf der Schalenwand ausgebreitet und vorsichtig erwärmt, rot wird; beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder (GALLOIS, *Fr.* **4**, 264). Zum Nachweis im Harn vgl.: GALLOIS; MEILLÈRE, *C.* **1908** II, 1527. — Zum Nachweis in natürlichen Weinen vgl.: PERRIN, *C.* **1909** II, 564; vgl. MEILLÈRE, *C.* **1909** II, 1776.

$BaO + C_6H_{12}O_6$ (bei 110°). *B.* Beim Fällen einer wäßr. Inositlösung mit einer methylalkoholischen Barytlösung (GIRARD, *C. r.* **67**, 825; *J.* **1868**, 774; vgl. MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 98; FICK). Niederschlag. — $PbC_6H_{10}O_6 + PbO$ (bei 120°). *B.* Durch Fällen einer wäßr. Inositlösung mit alkoholisch-ammoniakalischer Bleizuckerlösung (GIRARD; vgl. MAQ.; FICK). Niederschlag. — $Zn_4C_{12}H_{37}O_{18}N_3$. *B.* Aus Inosit und Zinkhydroxyd-Ammoniak (WINDAUS, *B.* **40**, 802). Nadeln. Sehr wenig löslich in Ammoniak. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Inosit, NH_3 und $Zn(OH)_2$.

Inosit-monomethyläther, Bornesit $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$. *V.* Im Kautschuk von Borneo, der von Lianen stammt (GIRARD, *C. r.* **73**, 426; *J.* **1871**, 799; *Z.* **1871**, 335). — Prismen. F: 175° (G., *C. r.* **73**, 427), 200° (G., *C. r.* **77**, 997; *J.* **1873**, 834), 199—203° (FLINT, TOLLENS, *A.* **272**, 289). Sublimiert bei 205° unter geringer Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol (G., *C. r.* **73**, 427). Rechtsdrehend (G.; F., T.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° erhält man inakt. Inosit (G., *C. r.* **73**, 428).

Inosit-dimethyläther von Girard, Dambonit $C_8H_{16}O_6 = C_6H_6(OH)_4(O \cdot CH_3)_2$. *V.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt (GIRARD, *C. r.* **67**, 820; *J.* **1868**, 772; *Z.* **1869**, 66; MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 570). — *B.* Durch Säurespaltung einer aus dem vom Kautschuk befreiten Milchsaft von Castilloa elastica durch Eisensalze niedergeschlagenen glykosidartigen Substanz (WEBER, *B.* **38**, 3110). — *Darst.* Der Kautschuk von Gabon schließt eine wäßr. Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt; diese wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen (G., *C. r.* **67**, 821). — Wasserfreie Prismen (aus Alkohol), Prismen mit 3 Mol. Wasser (aus Wasser). F: 195,5° (W.), 190°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in absol. Alkohol (G., *C. r.* **67**, 821). Inaktiv (G., *C. r.* **73**, 428).

Inosit-dimethyläther von de Jong $C_8H_{16}O_6 = C_6H_6(OH)_4(O \cdot CH_3)_2$. *V.* Im Saft der Melaboeai von Sumatra (DE JONG, *R.* **27**, 257). — *Darst.* Man preßt den koagulierten Saft der Melaboeai aus, dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdampft und krystallisiert aus 96%igem Alkohol und dann aus Wasser um. — Hygroskopische Krystalle. F: 206°. Löslich in Eisessig, Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform. Ist inaktiv. — Liefert beim Erhitzen mit HI inaktiven Inosit.

Inosit-dimethyläther-tetraacetat von Maquenne $C_{16}H_{24}O_{10} = C_6H_6(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Dambonit, Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ beim Kochen (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 567). — Sehr feine Nadeln. F: 193°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 335° bis 340°. Unlöslich in Wasser.

Inosit-dimethyläther-tetraacetat von de Jong $C_{16}H_{24}O_{10} = C_6H_6(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem Inosit-dimethyläther von DE JONG, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DE JONG, *R.* **27**, 258). — F: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform.

Inosit-hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. *B.* Aus Inosit und 8 Tln. Essigsäureanhydrid bei 120—130° (FICK, *Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland* **26**, 151, 161; *J.* **1887**, 2253). Aus Inosit und 4 Tln. Essigsäureanhydrid bei 170—175° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 100). Beim Kochen von Inosit mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ (MA., *A. ch.* [6] **12**, 571; H. MÜLLER, *Soc.* **91**, 1781). Aus Inosit, Essigsäureanhydrid und Natrium-

acetat (DE JONG, *R.* **27**, 258). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BARKER bei H. MÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 611). F: 211—212° (MA., *A. ch.* [6] **12**, 101), 212° (TANRET, *C. r.* **145**, 1197), 215,7° (korr.) (FICK), 217° (DE JONG). Sublimiert von 200° an (MA., *A. ch.* [6] **12**, 101; vgl. FICK). Destilliert im Vakuum unzersetzt bei 234° (MA., *A. ch.* [6] **12**, 101). D: 1,271 (H. MÜ.). Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol (MA., *A. ch.* [6] **12**. 571). Löst sich in 540 Tln. 90 volumprozentigem Alkohol bei 21° (TA.). — Liefert beim Erhitzen mit HBr in Eisessig im Druckrohr auf 100—150° Inositmonobromhydrinpentaacetat (S. 1188), ein Inositdibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 140° (S 1151) und ein Inositdibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 235° (S. 1151), neben anderen Produkten (H. MÜ.).

Inosit-trinitrat $C_6H_9O_{12}N_3 = C_6H_6(OH)_3(O\cdot NO_2)_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (VOHL, *B.* **7**, 106).

Inosit-hexanitrat $C_6H_6O_{18}N_6 = C_6H_6(O\cdot NO_2)_6$. *B.* Man löst wasserfreien Inosit unter guter Kühlung in konz. Salpetersäure und fällt die Lösung mit konz. Schwefelsäure (VOHL, *A.* **101**, 56; **105**, 333; *B.* **7**, 106) oder man trägt wasserfreien Inosit in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. konz. Schwefelsäure ein (VOHL). Das mit Wasser ausgewaschene Rohprodukt wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei das Hexanitrat sich ausscheidet, während gleichzeitig entstandenes Trinitrat im Alkohol gelöst bleibt (VOHL). — Tafeln und Säulen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 120° (MAQUENNE, *Bl.* [2] **48**, 61; *A. ch.* [6] **12**, 106). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; explodiert heftig unter dem Hammer (VOHL). — Mit alkoh. Kali entsteht Trichinoyl (Syst. No. 734) und KNO_3 (M.; vgl. VOHL). Mit Essigsäure und Eisen wird NH_3 gebildet (M.). Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wird Inosit regeneriert (M.).

Inosit-hexaphosphorsäure, Phytinsäure $C_6H_{18}O_{24}P_6 = C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_6$. Zur Konstitution vgl. SUZUKI, YOSHIMURA, TAKAISHI, *C.* **1907** II, 1637; NEUBERG, *Bio. Z.* **9**, 557; **16**, 406; WINTERSTEIN, *H.* **58**, 118; CONTARDI, *R. A. L.* [5] **19** I, 66. — *V.* Phytinsäure ist in Form ihrer sauren Calcium- und Magnesiumsalze in den Chlorophyllpflanzen sehr verbreitet; sie wurde gefunden z. B. in den Samen der Rottanne, der Erbse, der Linse, in den Wurzelknollen der Dahlia variabilis, der Zwiebel, der Mohrrübe, im Weizen (POSTERNAK, *C. r.* **137**, 202). In der Weizenkleie (PATTEN, HART, *Am.* **31**, 564). In den Samen von Mais, Hafer, Gerste (HART, POTTINGHAM, *C.* **1909** II, 1755). — *Darst.* Man extrahiert die von Öl befreiten Samen (Rottanne, Hanf, Mais, Sesam, Sonnenblume) mehrfach mit verd. Salzsäure, versetzt mit Natriumacetat und Kupferacetat, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und erhält so ein Gemisch der sauren Calcium- und Magnesiumsalze der Säure (POSTERNAK, *C. r.* **137**, 202; D. R. P. 147968, 147969, 159749; *C.* **1904** I, 327; **1905** I, 1198). Darstellung aus Reiskleie: SUZUKI, YOSHIMURA, *C.* **1907** II, 1636; CONTARDI. Reinigung durch Behandlung mit Oxydationsmitteln: POS., D. R. P. 155798; *C.* **1905** I, 53. Zur Darstellung der freien Säure versetzt man das Gemisch der Salze mit Schwefelsäure und extrahiert mit Alkohol-Äther; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels behandelt man mit Alkali, fällt dann mit einem Metallsalz und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (POS., D. R. P. 160470; *C.* **1905** I, 1575). — Die freie Säure ist eine dicke gelbe Flüssigkeit von saurem Geschmack, mischbar mit Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther-Alkohol, Glycerin, ziemlich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig (POS., *C. r.* **137**, 337; D. R. P. 160470; *C.* **1905** I, 1575). Optisch inaktiv (POS., D. R. P. 160470; *C.* **1905** I, 1575). Reagiert stark sauer (POS., D. R. P. 160470; *C.* **1905** I, 1575). Wird aus wäßr. Lösung durch Metallsalze gefällt; die Magnesiumfällung ist in Essigsäure leicht löslich, die Calciumfällung schwer löslich, die Barium- und Strontiumfällung fast unlöslich; die Lösungen der Magnesium- und Calciumfällungen in Essigsäure koagulieren beim Erhitzen, beim Erkalten werden sie wieder klar; die Lösung des Natriumsalzes vermag in Wasser unlösliche Magnesium-, Calcium- und Mangansalze zu lösen (POS., *C. r.* **137**, 338). Phytinsäure fällt saure und neutrale Lösungen von pflanzlichem und tierischem Eiweiß (POS., *C. r.* **137**, 339). Liefert beim Destillieren Furfurol (NEUBERG, *Bio. Z.* **9**, 559). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird Phytinsäure in Phosphorsäure und inakt. Inosit gespalten (WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2299; POSTERNAK, *C. r.* **137**, 439). Die gleiche Spaltung wird auch bewirkt durch Barytwasser bei 180—200° (WINTERSTEIN, *H.* **59**, 119; CONTARDI), sowie durch das Enzym Phytase, das in der Reiskleie sowie in keimenden Samen vorkommt (SU., YO., TA.). Physiologische Wirkung und Verhalten im Organismus: MENDEL, UNDERHILL, *C.* **1907** I, 490; HORNER, *Bio. Z.* **2**, 428. Ein phytinsaure Salze enthaltendes Präparat kommt unter dem Namen „Phytin" im Handel vor (vgl. POSTERNAK, *C.* **1904** II, 717). — $Mg_3C_6H_{12}O_{24}P_6 + 3H_2O$. Weißes Pulver; löslich in Wasser (POS., D. R. P. 164298; *C.* **1905** II, 1748). — $Ca_3C_6H_{12}O_{24}P_6 + 3H_2O$. Weißes Pulver; leicht löslich in Wasser (POS., D. R. P. 164298; *C.* **1905** II, 1748). — $Na_8Ca_2C_6H_6O_{24}P_6 + 11H_2O$. Nadeln (POS., *C. r.* **137**, 339). — $Mn_3C_6H_{12}O_{24}P_6 + 3H_2O$. Schwach rosa gefärbtes Pulver; löslich in Wasser (POS., D. R. P. 164298; *C.* **1905** II, 1748).

e) ***Scyllit*** $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$. *V.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais (STAEDELER, FRERICHS, *J. pr.* [1] **73**, 50. 52; *J.*

1858, 550). — *Darst.* Man extrahiert die zerkleinerten Organe mit Alkohol, dampft den Auszug ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, filtriert, dampft ein, behandelt mit absol. Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, läßt verdunsten, fällt die Lösung des Rückstandes mit Bleiessig und zersetzt die Bleiverbindung (S., F.; vgl. J. MÜLLER, *B.* **40**, 1823). — Monoklin (GEINITZ bei J. MÜLLER). Schmilzt über 339° (J. M.). Wasserfrei (S., F.; J. M.). Schmeckt schwach süßlich (S., F.). In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absol. Alkohol (S., F.). 1 Tl. Scyllit löst sich bei 18° in ca. 100 ccm Wasser (J. M.). Optisch inaktiv (J. M.). — Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reduziert nicht FEHLINGsche Lösung; wird durch Salpetersäure (D: 1,3) auch beim Kochen nicht angegriffen; konz. Schwefelsäure zersetzt erst beim Erhitzen (S., F.).

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Durch Kochen von Scyllit mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid im Ölbade (J. MÜLLER, *B.* **40**, 1825). — Schmilzt sehr hoch. Unlöslich in Wasser.

f) ***Cocosit*** $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$[1]. *V.* In den Blättern von Cocos nucifera und Cocos plumosa; in der Cocosnußmilch (H. MÜLLER, *Soc.* **91**, 1768). — *Darst.* Man behandelt den heißen wäßr. Auszug der Cocosblätter mit Kalkmilch, engt das Filtrat ein, kocht dasselbe längere Zeit mit konz. Barytlösung und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag in wäßr. Suspension mit CO_2 (H. M.). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* **91**, 1772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 612). F: 345—350°. D: 1,66. Unlöslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung beim Kochen in Gegenwart von Alkali. Cocosit gibt die SCHERERsche Inositreaktion (S. 1196). — $NaC_6H_{11}O_6 + H_2O$. Krystalle. — Kaliumverbindung. Kurze Prismen. Gibt bei 100° Wasser ab (?). — Bariumverbindung. Nadeln.

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Kochen von Cocosit mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (H. MÜLLER, *Soc.* **91**, 1776). — Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* **91**, 1776; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 612). F: ca. 300°. D: 1,365. Sehr wenig löslich.

g) ***Quercinit***, in der Original-Literatur Quercin genannt $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$[1]. *V.* In den Eicheln (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* [2] **48**, 113; *C. r.* **104**, 1855). Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Quercits. — Krystallisiert aus kalten wäßr. Lösungen in wasserhaltigen Prismen. Die aus heißen Lösungen erhaltenen wasserfreien Krystalle sind monoklin prismatisch (FRIEDEL, *C. r.* **105**, 95; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 611). Sie schmelzen bei 340° (unkorr.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,51 Tle. der wasserfreien Verbindung. Unlöslich in Alkohol. Inaktiv. — Färbt sich nicht beim Kochen mit verd. Natronlauge. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung, auch nicht nach dem Kochen mit verd. Säuren. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Bleiessig gefällt, nicht aber durch Bleizucker. Gärt nicht mit Hefe. Gibt die SCHERERsche Inositreaktion (S. 1196).

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Quercinit mit Essigsäureanhydrid auf 130° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* [2] **48**, 115; *C. r.* **104**, 1857). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 301° (korr.). Leicht flüchtig; sublimiert in Nadeln. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Essigsäureanhydrid.

h) ***Phenose*** $C_6H_{12}O_6$ s. Bd. V, S. 197.

2. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_6$.

Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$. *B.* Beim Eintragen von Trichinoyl (Syst. No. 734) in salzsaure Zinnchlorürlösung (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 505). Beim Behandeln von frisch bereitetem „Kohlenoxydkalium" (S. 1199) mit verd. Salzsäure (LERCH, *A.* **124**, 22; N., B., *B.* **18**, 1836). Beim Erhitzen von Tetraoxychinon (Syst. No. 846) mit Acetylchlorid und Zink entsteht Hexaacetoxybenzol (MAQUENNE, *Bl.* [2] **48**, 64; *A. ch.* [6] **12**, 119; vgl. LERCH). — Nadeln (aus Wasser durch HCl). Färbt sich bei 200° dunkelgrau, ohne zu schmelzen (N., B., *B.* **18**, 506). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen färben sich an der Luft rasch rotviolett (N., B., *B.* **18**, 506). — Reduziert kalte Silbernitratlösung sofort (N., B., *B.* **18**, 506). Oxydiert sich in Gegenwart von Soda rasch an der Luft zu Tetraoxychinon, beim Abdampfen mit Kalilauge erhält man krokonsaures Kalium (N., B., *B.*

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von H. MÜLLER (*Soc.* **101**, 2383) die Identität von Cocosit und Quercinit mit Scyllit erkannt.

18, 507, 510; vgl. LERCH). Konz. Salpetersäure erzeugt Trichinoyl (N., B., *B.* 18, 506). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Benzol und Diphenyl (N., B., *B.* 18, 506). Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung das Monoanil des Tetraoxychinons (N., SCHMIDT, *B.* 21, 1854). Wird durch Ferrichlorid vorübergebend violett gefärbt (N., B., *B.* 18, 506).

Hexaoxybenzolkalium, „Kohlenoxydkalium" $K_6C_6O_6$. *B.* Beim Leiten von trocknem Kohlenoxyd über erhitztes Kalium (LIEBIG, *A.* 11, 182; HELLER, *A.* 24, 3; BRODIE, *A.* 113, 358; NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 1834). Wurde als Nebenprodukt („schwarze Masse") bei der Kaliumbereitung erhalten (GMELIN, *Ann. d. Physik* 4, 35; LI.; H.). Mattgraue Masse. Explodiert in Berührung mit Wasser und nach einigem Liegen an der Luft; wird von Alkohol ruhig zersetzt (N., B.). Veränderung durch Oxydation: LERCH, *A.* 124, 20. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Hexaoxybenzol, mit Essigsäureanhydrid Hexaacetoxybenzol (N., B.).

1.4-Dioxy-2.3.5.6-tetraphenoxy-benzol, Tetraphenoxyhydrochinon $C_{30}H_{22}O_6 = C_6(OH)_2(O\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Tetraphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 648). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 219—220° zu einer roten Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroin, sehr wenig löslich in Äther und Benzol, besser in Alkohol, Chloroform, leicht in Aceton.

Hexaacetoxybenzol $C_{18}H_{18}O_{12} = C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 507). Aus „Kohlenoxydkalium" und Essigsäureanhydrid (N., B., *B.* 18, 1836). Aus Tetraoxychinon und Acetylchlorid in Gegenwart von Zink beim Erhitzen (MAQUENNE, *Bl.* [2] 48, 64; *A. ch.* [6] 12, 119). — Prismen (aus Eisessig). Enthält Krystallessigsäure, die bei 150° entweicht (N., B., *B.* 18, 507). F: 203° (N., B., *B.* 18, 507). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwer löslich in siedender Essigsäure (N., B., *B.* 18, 507).

3.6-Dioxy-1.2.4.5-tetrakis-äthylthio-benzol, Tetrakisäthylthio-hydrochinon $C_{14}H_{22}O_2S_4 = C_6(OH)_2(S\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus Tetrakisäthylthio-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zink und Eisessig auf dem Wasserbade (GRINDLEY, SAMMIS, *Am.* 19, 293). — Prismen (aus Alkohol). F: 58—59° (G., S.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol, sehr leicht in Chloroform (G., S.). — $Pb_2C_{18}H_{26}O_4S_4 = C_6(O\cdot Pb\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2(S\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus Tetrakisäthylthio-hydrochinon und Bleiacetat in Alkohol (SAMMIS, *Am. Soc.* 27, 1122). Aus Tetrakisäthylthio-benzochinon-(1.4), Bleiacetat und Natriumäthylat in Alkohol (S.). Aus Bleimercaptid, Chloranil und Bleiacetat in Alkohol (S.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol); leicht löslich in siedendem Alkohol, sonst unlöslich. Zersetzt sich mit Eisessig, Schwefelsäure oder Salzsäure. Mit Benzoylchlorid entsteht Bleichlorid und Tetrakisäthylthio-hydrochinon (S.).

„Hydrochinon-tetrakis-thiosulfonsäure" $C_6H_6O_{14}S_8 = C_6(OH)_2(S\cdot SO_3H)_4$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Thiosulfat auf Hydrochinon bezw. Chinon bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, z. B. Chromsäure in essigsaurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* 1906 II, 1466). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

3. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-diphenyl, β-[Hexaoxy-diphenyl], Dipyrogallol von Barth, Goldschmiedt*** $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, SUTER, *A.* 340, 231. — *B.* Bei kurzem Schmelzen (10—12 Minuten) von Ellagsäure (Syst. No. 2843) mit überschüssigem Kali (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1244). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei höherer Temperatur (B., Go.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol (B., Go.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure wurde Oxalsäure erhalten, Oxydation mit K_2CrO_4 in saurer Lösung lieferte CO_2 (B., Go.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Diphenyl (B., Go.). Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylderivat krystallisiert in großen Prismen, und schmilzt bei 170° und wird von wäßr. Kali schwer, von alkoholischem rasch zerlegt (B., Go.). Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge intensiv blauviolett; die Färbung geht an der Luft in Blutrot und schließlich in Gelbbraun über; Eisenchlorid gibt eine intensiv gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung blau, bei größerem Zusatz rotviolett wird; Ferrosalze bewirken eine blaue Färbung (B., Go.). Bleizucker erzeugt eine weiße, sehr schnell blau werdende Fällung; Barytwasser gibt einen hnell violett und dann blau werdenden Niederschlag (B., Go.).

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = [-C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus 4-Jod-pyrogallol-trimethyläther und feinverteiltem Kupfer bei 270° (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 231). Durch Methylieren von β-[Hexaoxy-diphenyl] (G., S.). — F: 123°.

2. ***2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl, Bis-oxyhydrochinon von Schüler*** $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(OH)_3$.

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = [-C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Behandeln des Natriumsalzes des Oxyhydrochinons in Alkohol mit Dimethylsulfat und Kochen des Reaktionsgemisches mit NaOH bei Luftzutritt (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 263, 273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol, leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die mit wenig Wasser in Grün übergeht, mit viel Wasser verschwindet. — $KMnO_4$ wird in schwefelsaurer Lösung sofort, in sodaalkalischer Lösung beim Kochen langsam entfärbt. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) wird 2.3.6.7-Tetraoxy-diphenylenoxyd (Syst. No. 2439) gebildet.

3. ***3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl, α-[Hexaoxy-diphenyl], Dipyrogallol von Liebermann*** $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 504; GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 223, 230. — *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 2 g Hydrocörulignon mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure auf 180—200° (C. LIEBERMANN, *A.* **169**, 239). Durch Kochen von Hydrocörulignon mit der 15-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (C. L., H. L., *B.* **42**, 1928 Anm. 2). — Blätter (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C. L.). Löst sich in verd. Kalilauge mit blauvioletter Farbe; gibt mit Barytwasser einen weißen, sofort blau werdenden Niederschlag; Bleizucker gibt einen grünen, sehr bald schwarz werdenden Niederschlag, und Eisenchlorid einen mißfarbig blaugrauen Niederschlag (C. L.). — Wird durch alkoh. Jod zu Tetraoxy-diphenochinon (Syst. No. 850) oxydiert (C. L., BURG, *B.* **9**, 1887 Anm. 1). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Diphenyl (C. L.).

4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Hydrocörulignon $C_{16}H_{18}O_6 = [-C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von Cörulignon (Syst. No. 850) mit Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder auch beim Kochen desselben mit konz. Kalilauge (C. LIEBERMANN, *A.* **169**, 226, 234). — *Darst.* Man leitet H_2S durch in kochendem Wasser suspendiertes Cörulignon (C. L.). Man kocht Cörulignon mit $NaHSO_3$-Lösung (C. L., CYBULSKI, *B.* **31**, 616 Anm.). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG bei C. L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 19). Schmilzt bei ca. 190° (C. L.). Ist nicht unzersetzt flüchtig (C. L.). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, fast gar nicht in CS_2 (C. L.). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxydiphenyl (C. L., H. L., *B.* **42**, 1928 Anm. 2). Wird durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, CrO_3, Halogene und Salpetersäure sofort in Cörulignon übergeführt; reduziert Silberlösung schon in der Kälte; alkoh. Lösungen von Hydrocörulignon scheiden bei längerem Stehen an der Luft Cörulignon ab (C. L.). Konz. Schwefelsäure erzeugt aus Hydrocörulignon dieselben Verbindungen $C_{15}H_{14}O_6$ und $C_{14}H_{12}O_6$, welche aus Cörulignon und konz. Schwefelsäure entstehen (C. LIEBERMANN, *A.* **169**, 247; vgl. FISCHER, *B.* **8**, 158). — $Na_2C_{16}H_{16}O_6$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Hydrocörulignonlösung mit Natriumäthylat (C. L.). Gelbliche Flocken, die im Exsiccator krystallinisch werden. — $K_2C_{16}H_{16}O_6 + 4H_2O$. *B.* Durch Aufkochen von Hydrocörulignon mit starker wäßr. Kalilauge (EWALD, *B.* **11**, 1623; vgl. C. L.). Goldgelbe Blättchen.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl $C_{18}H_{22}O_6 = [-C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Hydrocörulignonkalium mit $1^1/_2$ Tln. methylschwefelsaurem Kalium und wenig absol. Methylalkohol auf 140° (EWALD, *B.* **11**, 1623). Aus 5-Jod-pyrogallol-trimethyläther und feinverteiltem Kupfer bei 270° (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (E.; G., S.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (E.).

4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetraäthoxy-diphenyl $C_{20}H_{26}O_6 = [-C_6H_2(OH)(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von 3.5.3'.5'-Tetraäthoxy-diphenochinon (Syst. No. 850) mit SO_2 (HOFMANN, *B.* **11**, 802). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei ca. 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

3.5.3'.5'-Tetramethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl, Hydrocörulignondiacetat $C_{20}H_{22}O_8 = [-C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Hydrocörulignon und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN, *A.* **169**, 236). Entsteht auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cörulignon (L.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 217—225°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexaacetoxy-diphenyl $C_{24}H_{22}O_{12} = [-C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *A.* **169**, 242). — Säulen. F: 145°.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexapropionyloxy-diphenyl $C_{30}H_{34}O_{12} = [-C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl und Propionylchlorid bei 160° (C. LIEBERMANN, *A.* **169**, 243). — Nadeln (aus Äther).

2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Chlorhydrocörulignon $C_{16}H_{17}O_6Cl = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot C_6HCl(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Cörulignon (Syst. No. 850) mit methylalkoholischer Salzsäure (C. LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **31**, 617). — Nadeln (aus Methylalkohol + Wasser). F: 141°. — Das Chloratom ist außerordentlich fest gebunden. Durch Oxydationsmittel tritt keine Umwandlung in Chlorcörulignon ein.

2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetraäthoxy-diphenyl $C_{20}H_{25}O_6Cl = (C_2H_5\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot C_6HCl(OH)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Cörulignon mit äthylalkoholischer Salzsäure (C. L., C., *B.* **31**, 616). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 129—130°. — Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Konz. alkoh. $FeCl_3$-Lösung führt in die Verbindung $C_{18}H_{19}O_6Cl$ über.

Verbindung $C_{18}H_{19}O_6Cl = (C_2H_5\cdot O)_2(HO)C_6HCl\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)\lt\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rote Kryställchen (aus Benzol). F: 159° (C. L., C., *B.* **31**, 618).

2-Chlor-3.5.3'.5'-tetraäthoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl $C_{24}H_{29}O_8Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2\cdot C_6HCl(O\cdot C_2H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetraäthoxy-diphenyl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (C. L., C., *B.* **31**, 617). — Nadeln. F: 94—96°.

2.2'-Dichlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Dichlorhydrocörulignon $C_{16}H_{16}O_6Cl_2 = [-C_6HCl(OH)(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen des 2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetramethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyls mit alkoh. Kali; man zersetzt das Kaliumsalz durch Säure (HAYDUCK, *B.* **9**, 929). — Tafeln (aus Alkohol). F: 220°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. — $K_2C_{16}H_{14}O_6Cl_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. — $BaC_{16}H_{14}O_6Cl_2$. Weißer amorpher Niederschlag.

2.2'-Dichlor-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-diphenyl $C_{18}H_{20}O_6Cl_2 = [-C_6HCl(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Vermischen einer essigsauren Lösung von 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl mit Chlorwasser (EWALD, *B.* **11**, 1624). — Nadeln (aus Alkohol).

2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetramethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl $C_{20}H_{20}O_8Cl_2 = [-C_6HCl(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Hydrocörulignondiacetat mit PCl_5 (HAYDUCK, *B.* **9**, 929). — Prismen (aus Alkohol). F: 172°.

2.2'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Dibromhydrocörulignon $C_{16}H_{16}O_6Br_2 = [-C_6HBr(OH)(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen des 2.2'-Dibrom-3.5.3'.5'-tetramethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyls (s. u.) mit alkoh. Kali; das Kaliumsalz zersetzt man mit Salzsäure (HAYDUCK, *B.* **9**, 930). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 262°. Schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

2.2'-Dibrom-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-diphenyl $C_{18}H_{20}O_6Br_2 = [-C_6HBr(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Man versetzt die essigsaure Lösung des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyls mit Bromwasser (EWALD, *B.* **11**, 1623). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 138—140°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

2.2'-Dibrom-3.5.3'.5'-tetramethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl $C_{20}H_{20}O_8Br_2 = [-C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Hydrocörulignondiacetat und Brom in Eisessig in der Wärme (HAYDUCK, *B.* **9**, 930). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Tetrabromhydrocörulignon $C_{16}H_{14}O_6Br_4 = [-C_6Br_2(OH)(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. überschüssigen Broms auf Hydrocörulignondiacetat (S. 1200) (H., *B.* **9**, 930). — Nadeln. F: 217—218°.

4. ***Hexaoxy-diphenyl von Harries, Dipyrogallol von Harries*** $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(OH)_3$. (Vielleicht identisch mit γ-[Hexaoxy-diphenyl], S. 1202.) *B.* Durch 30-stdg. Schütteln von 25 g Pyrogallol in 250 ccm Wasser mit einer Lösung von 170 g Bariumhydroxyd in 1,5 Liter Wasser bei Luftzutritt (HARRIES, *B.* **35**, 2957). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt bei höherer Temperatur allmählich unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol. Die Lösungen bräunen sich bald. — Absorbiert in alkal. Lösung Sauerstoff, ohne hierbei Purpurogallin zu bilden. Dieses entsteht auch nicht bei der Einw. von Chinon oder salpetriger Säure. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Diphenyl. $FeCl_3$ färbt die sehr verd. wäßr. Lösungen blau, dann grün, schließlich hellrotbraun; mit Ferrisulfat entsteht eine lichtblaue Färbung. Die Lösung in Kalilauge ist tiefrot, nach Zusatz von Wasser grün; Barytwasser fällt einen blauvioletten Niederschlag.

Hexaacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Man kocht Hexaoxy-diphenyl von HARRIES mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (H., *B.* **35**, 2958). — Tafeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

5. ***Hexaoxy-diphenyl von Brezina, Bisoxyhydrochinon von Brezina*** $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Der Hexaäthyläther entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf Oxyhydrochinontriacetat in wäßr.-alkoh. alkal. Lösung; man verseift mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (BREZINA, *M.* **22**, 593).

Hexaäthyläther $C_{24}H_{34}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel (BREZINA, *M.* **22**, 592). — Triklin pinakoidal (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 627; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 19). F: 100—102°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot, in der Hitze grün (B.).

Hexaacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Bisoxyhydrochinon, neben einem Tetraacetoxydiphenylenoxyd (Syst. No. 2439) (B., *M.* **22**, 594). — F: 169—172°. Schwer löslich in Alkohol.

6. ***γ-[Hexaoxy-diphenyl]*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. (Vielleicht identisch mit dem Hexaoxy-diphenyl von HARRIES, S. 1201.) *B.* Entsteht neben einer kleinen Menge von β-[Hexaoxy-diphenyl] beim Schmelzen von Ellagsäure mit 6 Tln. Natron und wird von der isomeren Verbindung durch Krystallisieren aus Wasser getrennt, in welchem β-[Hexaoxy-diphenyl] leichter löslich ist (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* **12**, 1249). Entsteht auch bei 2-tägigem Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 672). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 230° (B., G.). Ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol (B., G.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenyl (B., G.). Gibt ein bei 163—164° schmelzendes und in Täfelchen krystallisierendes Acetylderivat (C.). Färbt sich, in wäßr. Lösung, mit Kalilauge blutrot; durch Schütteln oder Verdünnen ändert sich die Färbung durch Braun in dunkles Smaragdgrün um; wenig Ferrichlorid bewirkt eine grüne, verblassende Färbung, die auf Zusatz von Soda höchst intensiv blauviolett und dann rotviolett wird; Ferrosalze bewirken eine blaue Färbung; Bleizucker gibt einen braunen Niederschlag (B., G.).

7. ***δ-[Hexaoxy-diphenyl]*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 590, 597). — Blättchen (aus Wasser). Schwärzt sich gegen 290°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei 172° schmelzendes Acetylderivat. Wird im feuchten Zustande an der Luft äußerst rasch blau und dann fast schwarz. In der wäßr. Lösung bewirkt Eisenchlorid erst eine rote Färbung und dann einen schmutzigblauen Niederschlag. δ-[Hexaoxy-diphenyl]-Lösung färbt sich mit Kalilauge blutrot.

2. Hexaoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_6$.

1. ***2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylmethan, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-ditan, Methylendiphloroglucin*** $C_{13}H_{12}O_6 = CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Man kondensiert 2 Mol.-Gew. Phloroglucin mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäßr. Lösung bei Gegenwart von 15% Salzsäure oder H_2SO_4; man filtriert das sich abscheidende Produkt ab, suspendiert es in Wasser, schüttelt mit Äther aus, löst den Äther-Rückstand in Essigester und fällt in zwei Fraktionen mit Benzol; die zweite Fraktion ist Methylenbisphloroglucin (BOEHM, *A.* **329**, 270; vgl. COUNCLER, *Ch. Z.* **20**, 599; *B.* **29** Ref., 990). — Amorphes hellrötliches Pulver. F: 225° (Zers.) (B.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, fast unlöslich in Wasser, Benzol (B.). — Bei der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Spaltung in Phloroglucin und Methylphloroglucin (B.). Mit Diazoaminobenzol in Alkohol entsteht ein dunkelroter Azofarbstoff (B.).

4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethoxy-diphenylmethan $C_{15}H_{16}O_6 = CH_2[C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther und Formaldehyd (BOEHM, *A.* **329**, 275). — Amorph. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge Phloroglucinmonomethyläther und 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther.

2. ***3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenylmethan, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-ditan, Methylendipyrogallol*** $C_{13}H_{12}O_6 = CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von 3 Tln. Pyrogallol in 20 Tln. verd. Salzsäure (1 : 10) und 1 Tl. einer 40%igen Formaldehydlösung (CARO, *B.* **25**, 947; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 1096). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g Pyrogallol in 250 ccm Wasser mit 15 g 40%iger Formaldehydlösung und fügt unter Rühren konz. Salzsäure zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet (KAHL, *B.* **31**, 144). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 241° (C.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien; die alkal. Lösung wird an der Luft sofort rot (C.). — Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure in 1-[3.4.5-Trioxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-diol-(3.5)-on-(4) (Syst. No. 850) über (K.).

3. ***x.x.x.x'.x'.x'-Hexaoxy-diphenylmethan, x.x.x.x'.x'.x'-Hexaoxy-ditan, Methylen-bis-oxyhydrochinon*** $C_{13}H_{12}O_6 = CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Aus Oxyhydrochinon und Formaldehyd in Gegenwart von H_2SO_4 (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1176). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—230°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, leicht in Eisessig, heißem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Hexaacetat $C_{25}H_{24}O_{12} = CH_2[C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 152—155° (LIEB., LIN., *B.* **37**, 1177).

4. ***2.4.6.3'.4'.α-Hexaoxy-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'.α-Hexaoxy-ditan, [2.4.6-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-Oxy-2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-ditan, 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol $C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Maclurinpentamethyläther (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4015) oder Brommaclurinpentamethyläther (v. K., L., *B.* **40**, 4911) durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kali. — Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110° (v. K., L., *B.* **39**, 4016). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot; die mit einem Tropfen Salzsäure versetzte alkoh. Lösung wird im Sonnenlicht violett (v. K., L., *B.* **39**, 4016). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4), Veratrumsäure und Veratrumaldehyd (v. K., L., *B.* **39**, 4016). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-diphenylmethan (v. K., L., *B.* **40**, 722). Erhitzt man die alkoholische, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung am Rückflußkühler, so bildet sich 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktamethoxy-triphenylmethan (v. K., L., *B.* **39**, 4020).

2.4.6.3'.4'.α-Hexamethoxy-ditan, Methyl-[2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-benzhydryl]-äther $C_{19}H_{24}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln des α-Oxy-2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-ditans mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Methylalkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4021). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—96°.

3. **3.4.3'.4'.α.α'-Hexaoxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylenglykol** $C_{14}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.4'.α.α'-Tetraoxy-3.3'-dimethoxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, Hydrovanilloin $C_{16}H_{18}O_6 = [-CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht neben Vanillylalkohol (S. 1113) bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin mit Natriumamalgam in Wasser oder sehr verd. Alkohol; das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei nur Hydrovanilloin ausfällt (TIEMANN, *B.* **8**, 1125). Durch elektrolytische Reduktion von Vanillin in wäßr.-alkal. Lösung (LAW, *Soc.* **89**, 1515). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222—225° unter Zersetzung (T.). Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser und siedendem Alkohol; leicht löslich in verd. Kalilauge, schwieriger in Ammoniak (T.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grün und löst sich zu einer rotvioletten Flüssigkeit (T.).

4. **2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-methan, Methylen-bis-methylphloroglucin** $C_{15}H_{16}O_6 = CH_2[C_6H(CH_3)(OH)_3]_2$. *B.* Aus Methylphloroglucin und Formaldehyd in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (BOEHM, *A.* **329**, 279). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettrot. — Beim Digerieren mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Methyl- und Dimethylphloroglucin. Mit Diazoaminobenzol entsteht Bis-benzolazo-[methylen-bis-methylphloroglucin] $CH_2[C_6(N:N\cdot C_6H_5)(CH_3)(OH)_3]_2$.

4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{20}O_6 = CH_2[C_6H(CH_3)(OH)_2\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol und Formaldehyd in wäßr. Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure (BOEHM, *A.* **329**, 283). — Krystalle. F: 228—229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in Wasser. — Liefert beim Digerieren mit Zinkstaub und Natronlauge 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol und 4.6-Dioxy-2-methoxy-1.3-dimethyl-benzol neben harzigen Produkten. Liefert mit Diazoaminobenzol Bis-benzolazo-[methylen-bis-methylphloroglucinmethyläther] $CH_2[C_6(N:N\cdot C_6H_5)(CH_3)(OH)_2(O\cdot CH_3)]_2$.

5. 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2.4.6-trioxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan, Methylen-bis-dimethylphloroglucin $C_{17}H_{20}O_6 = CH_2[C_6(CH_3)_2(OH)_3]_2$. *B.* Aus Dimethylphloroglucin und Formaldehyd in wäßr. Lösung in Gegenwart von Salzsäure (BOEHM, *A.* **318**, 306). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 252° (Zers.). Löslich in 600 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Bei der Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Trimethylphloroglucin und Dimethylphloroglucin. Bei der Einw. von Diazoaminobenzol entsteht Benzolazodimethylphloroglucin (Syst. No. 2131). Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade Trioxytetramethylfluoron (Syst. No. 2556) (WENZEL, SCHREIER, *M.* **25**, 670).

Hexaacetat $C_{29}H_{32}O_{12} = CH_2[C_6(CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Methylen-bis-dimethylphloroglucin und Essigsäureanhydrid beim Kochen (WENZEL, SCHREIER, *M.* **25**, 671). — Blätter (aus Alkohol). F: 232—233°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, unlöslich in Alkali.

6. Hexaoxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_6$.

1. ***α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxy-α.α-diphenyl-hexane*** $C_{18}H_{22}O_6 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$.

a) ***ω.ω-Diphenyl-d-sorbit*** $C_{18}H_{22}O_6 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Methyl-phenyl-carbinol bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das aus d-Glykonsäure und Essigsäureanhydrid entstehende Gemisch von Triacetyl- und Tetraacetyl-d-glykonsäurelacton (PAAL, HÖRNSTEIN, *B.* **39**, 1363, 2825). — Nadeln (aus Essigester, absol. Alkohol oder aus Wasser). F: 157—160° (P., H., *B.* **39**, 2826). Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Essigester (P., H., *B.* **39**, 1364). 100 Tle. Wasser von 21° lösen 0,4 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol von 21° lösen 0,94 Tle. (P., H., *B.* **39**, 2826). Zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{25}$ beträgt in wäßr. Lösung (p = 1,228) +71,25°, nach 24 Stdn. +66,77°; in alkoh. Lösung (p = 1,472) +74,75°, nach 24 Stdn. +70,1° (P., H., *B.* **39**, 2827).

b) ***ω.ω-Diphenyl-d-galaktohexit*** $C_{18}H_{22}O_6 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Tetraacetyl-d-galactonsäurelacton und Phenylmagnesiumbromid, neben einer bei 93° bis 97° schmelzenden krystallinischen Substanz (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2830). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus Essigester). Wird bei 100° wasserfrei. F: 157—160°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigester; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,143 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol 2,05 Tle. $[\alpha]_D^{15}$: +72,9° (0,6377 g wasserfreier Substanz in 52,4795 g Wasser), $[\alpha]_D^{20}$: +56,23° (0,5108 g wasserfreier Substanz in 23,4443 g absol. Alkohol).

2. ***2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-α.α'-diäthyl-dibenzyl, γ.δ-Bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-hexan*** $C_{18}H_{22}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]\cdot CH_2\cdot CH_3$.

β.γ-Dibrom-γ.δ-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-hexan $C_{24}H_{32}O_6Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CBr[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus γ.δ-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-β-hexylen (s. u.) und Brom in CS_2 (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1221). — Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 104—106° (Zers.). Färbt sich nach einiger Zeit grau.

4. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_6$.

1. ***γ.δ-Bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-β-hexylen*** $C_{18}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CH:C[C_6H_2(OH)_3]\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]\cdot CH_2\cdot CH_3$.

γ.δ-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-β-hexylen $C_{24}H_{32}O_6 = CH_3\cdot CH:C[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd (Syst. No. 798) und Äthylmagnesiumjodid in Benzol-Äther unter Kühlung (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

2. ***Dimethyl-bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-cyclobutan*** $C_{18}H_{20}O_6$ =

$(HO)_3C_6H_2\cdot HC—CH\cdot CH_3$ | | $(HO)_3C_6H_2\cdot HC—CH\cdot CH_3$ oder $(HO)_3C_6H_2\cdot HC—CH\cdot CH_3$ | | $CH_3\cdot HC—CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

Hexamethyläther, Diasaron $C_{24}H_{32}O_6 = C_{18}H_{14}(O\cdot CH_3)_6$ s. S. 1130.

2. **β.η-Dimethyl-δ.ε-bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-γ-octylen** $C_{22}H_{28}O_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH:C[C_6H_2(OH)_3] \cdot CH[C_6H_2(OH)_3] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

β.η-Dimethyl-δ.ε-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-γ-octylen $C_{28}H_{40}O_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH:C[C_6H_2(O \cdot CH_3)_3] \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CH_3)_3] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Asarylaldehyd und Isobutylmagnesiumjodid (SZÉKI, *C.* **1909** II, 1330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

5. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_6$.

1. ***1.2.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen, Leukoalizarinbordeaux*** $C_{14}H_{10}O_6$ = $(HO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.2.5.8.10-Pentaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) $(HO)_3C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 851.

2. ***1.4.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_6$ = $(HO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$ ist desmotrop mit 1.4.5.8.10-Pentaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) $(HO)_3C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, Syst. No. 851.

2. Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ =

$$\begin{matrix}HO & & C(CH_3)_2 & & OH\\ HO- & \langle\;\;\rangle & -C(CH_3)_2- & \langle\;\;\rangle & -OH\\ HO & & C(CH_3)_2 & & OH\end{matrix}$$

(?) s. S. 1080.

3. Verbindung $C_{24}H_{30}O_6$ =

$$\begin{matrix}HO & & C(CH_3)(C_2H_5) & & OH\\ HO- & \langle\;\;\rangle & -C(CH_3)(C_2H_5)- & \langle\;\;\rangle & -OH\\ HO & & C(CH_3)(C_2H_5) & & OH\end{matrix}$$

(?) s. S. 1080.

6. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_6$.

1. ***2.4.6.2′.4′.6′-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.4.6.2′.4′.6′-Hexaoxy-tritan, Benzaldiphloroglucin*** $C_{19}H_{16}O_6$ = $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$.

Hexamethyläther $C_{25}H_{28}O_6$ = $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Phloroglucintrimethyläther in siedendem Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4019). Beim Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-diphenylcarbinols mit Methylalkohol und Salzsäure, sowie auch beim Versuch der Methylierung mit Dimethylsulfat oder Methyljodid (v. K., L.). — Prismen (aus Alkohol). F: 181—183°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot; die alkoh. mit wenig HCl versetzte Lösung wird im Sonnenlicht violettrot. — Liefert bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung 2.6-Dimethoxy-chinon und Benzaldehyd bezw. Benzoesäure.

3″-Nitro-2.4.6.2′.4′.6′-hexaoxy-tritan, [3-Nitro-benzal]-diphloroglucin $C_{19}H_{15}O_8N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Phloroglucin mit m-Nitrobenzaldehyd auf 200—230° (BERTONI, *G.* **21** I, 173). — Amorph. Schwärzt sich gegen 245°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin.

2. ***2.5.2′.5′.2″.5″-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.5.2′.5′.2″.5″-Hexaoxy-tritan*** $C_{19}H_{16}O_6$ = $CH[C_6H_3(OH)_2]_3$.

2.5.2′.5′.2″.5″-Hexamethoxy-tritan $C_{25}H_{28}O_6$ = $CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_3$. *B.* Aus dem 2.5.2′.5′.2″.5″-Hexamethoxy-triphenylcarbinol durch Einleiten von HCl in die heiße alkoh. Lösung oder beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4427). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Erteilt konzentrierter Schwefelsäure langsam eine indigoblaue Farbe, die in der Hitze nach Braun umschlägt.

3. ***x.x.x.x′.x′.x′-Hexaoxy-triphenylmethan (?), x.x.x.x′.x′.x′-Hexaoxy-tritan*** (?) $C_{19}H_{16}O_6$ = $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$ (?). *B.* Man erhitzt Pyrogallolbenzein (S. 1080)

mit Zinkstaub und Eisessig im CO_2-Strome bis zur Entfärbung (DÖBNER, FÖRSTER, *A.* **257**, 65). — Rötliche Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Essigsäure). Verliert bei 110° 3 Mol. Wasser. Oxydiert sich an der Luft zu Pyrogallolbenzeïn.

2. Hexaoxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_6$.

1. ***a.a.β-Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O_6 = (HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man erwärmt 33 g Hydrochinon mit 14 g Dichloräther und 88 g Essigester; wenn das Gemisch dick wird und stark schäumt, gießt man Eisessig hinzu, kocht mit etwas Zinkstaub und filtriert in Wasser (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 185). — Amorph. Die frisch gefällte Verbindung ist löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und CS_2; nach dem Trocknen im Vakuum wird sie auch in Alkohol, Eisessig und Aceton unlöslich. Wird aus alkal. Lösungen durch CO_2 gefällt.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = \frac{(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2}{(HO)_2C_6H_3} > C:C_6H_3(OH):O$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von *a.a.β*-Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan mit $FeCl_3$ (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 187). — Dunkelgrüne Flocken.

Bromderivat der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. o.), $C_{20}H_7O_6Br_9$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von *a.a.β*-Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan mit Brom (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 188). — Hellbraune Flocken. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und CS_2, unlöslich in Ligroin.

a.a.β-Tris-[2.5-diacetoxy-phenyl]-äthan $C_{32}H_{30}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus *a.a.β*-Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan und Essigsäureanhydrid bei 145° (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 186). — Amorph. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol.

2. ***a.a.β-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan (aus Brenzcatechin)*** $C_{20}H_{18}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Man kocht 11 g Brenzcatechin mit 4,5 g Dichloräther und 60 g Benzol; das sirupdicke Reaktionsprodukt versetzt man mit Eisessig, kocht mit Zinkstaub und filtriert in Wasser (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 181). — Hellgraue Flocken. Unlöslich in CS_2, Chloroform, Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Liefert mit $FeCl_3$ die Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. u.), mit Brom die Verbindung $C_{20}H_{10}O_6Br_6$.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = \frac{(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2}{(HO)_2C_6H_3} > C:C_6H_3(OH):O$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan mit $FeCl_3$ (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 183). — Liefert bei 10-stdg. Kochen mit viel Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat ein Pentaacetat $C_{30}H_{26}O_{11}$, welches dunkelbraune Flocken bildet, in Aceton, Eisessig und Chloroform leicht, in Alkohol schwer, in Äther, Ligroin, Benzol und CS_2 unlöslich ist.

Bromderivat der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. o.), $C_{20}H_{10}O_6Br_6$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan und Brom und Erwärmen (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 184). — Dunkelbraun, amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig. — Liefert bei 6-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° ein Pentaacetat $C_{30}H_{20}O_{11}Br_6$, das ein amorphes braunes Pulver bildet, in Aceton, Eisessig und Chloroform leicht, in Benzol und Alkohol schwerer, in Wasser, Äther, Ligroin und CS_2 unlöslich ist.

a.a.β-Tris-[x.x-diacetoxy-phenyl]-äthan $C_{32}H_{30}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beim Kochen (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 182). — Flocken.

3. ***a.a.β-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan (aus Resorcin)*** $C_{20}H_{18}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Bei ½-stdg. Erwärmen von 33 g Resorcin mit 14 g Dichloräther und 900 g Benzol (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 173). — Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und CS_2. Löst sich sehr leicht in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten. Das in Wasser gelöste *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan kann durch viel Salzsäure und NaCl ausgefällt werden. Nach dem Trocknen im Vakuum ist es schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Wird von Eisenchlorid zu der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. u.) oxydiert. Brom erzeugt die Verbindung $C_{20}H_{10}O_6Br_6$.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6 = \frac{(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2}{(HO)_2C_6H_3} > C:C_6H_3(OH):O$ (?). *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan mit $FeCl_3$ (W., S., *A.* **243**, 177). — Schokoladenbraune Flocken. Unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und CS_2; löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Liefert mit Essig-

säureanhydrid bei 170° langsam ein braunes Pentaacetat $C_{30}H_{26}O_{11}$, das sich in Aceton, Chloroform und Eisessig löst, in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und CS_2 aber unlöslich ist.

Bromderivat der Verbindung $C_{20}H_{18}O_6$ (S. 1206), $C_{20}H_{10}O_6Br_6$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan und Brom und Erwärmen (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 179). — Rotbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin. Löslich in Soda und in Natronlauge. — Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 170° ein Pentaacetat $C_{30}H_{20}O_{11}Br_6$, das rote Flocken bildet, in Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Alkohol, Äther, CS_2 und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

Polymeres (?) Monoacetat des *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthans $(C_{22}H_{20}O_7)_x$. *B.* Aus *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan und Eisessig bei 85° (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 175). — Amorphes ockergelbes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln.

Hexaacetat des *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthans, *a.a.β*-Tris-[x.x-diacetoxy-phenyl]-äthan $C_{32}H_{30}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Tl. *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan und 10—12 Tln. Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im Druckrohr auf 170° (WISLICENUS, SIEGFRIED, *A.* **243**, 174). — Amorph. Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und CS_2; löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol.

Polymeres (?) Hexaacetat des *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthans $(C_{32}H_{30}O_{12})_x$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des polymeren (?) Monoacetates mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid auf 200° (W., S., *A.* **243**, 176). — Unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln.

7. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$ und $C_nH_{2n-26}O_6$.

Hexaoxy-dihydrodinaphthyl $C_{20}H_{16}O_6 = (HO)_3C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_4(OH)_3$ oder **Hexaoxy-dinaphthyl** $C_{20}H_{14}O_6 = (HO)_3C_{10}H_4 \cdot C_{10}H_4(OH)_3$. *B.* Durch Kochen von rohem 1.3.6-Trioxy-naphthalin (das durch Verschmelzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Natron erhalten wurde) mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3953). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 304° unter Verkohlung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, ziemlich schwer in Wasser; unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform. — Die Lösung in Natronlauge ist gelb, nach mehrtägigem Stehen rot. $FeCl_3$ fällt selbst aus stark verd. Lösungen einen rotbraunen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe die beim Erwärmen in Violett übergeht. — Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in saurer wie in alkal. Lösung einen roten Farbstoff.

Hexaacetat $C_{32}H_{28}O_{12} = C_{20}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$ oder $C_{32}H_{26}O_{12} = C_{20}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$. Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 200° (M., H., *B.* **38**, 3954).

8. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. **1.2.3.8-Tetraoxy-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthen** $C_{24}H_{18}O_6$ = $HO \cdot (HO \cdot C_6H_4)C—C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot OH$ [Acenaphthen-Ring mit HO· und ·OH].

1.2-Dioxy-3.8-dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen $C_{28}H_{26}O_6$ = $HO \cdot (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)C—C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot OH$ [Acenaphthen-Ring mit $CH_3 \cdot O$· und ·$O \cdot CH_3$]. *B.* Aus 2.7-Dimethoxy-1.8-dianisoyl-naphthalin durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kali (BESCHKE, *A.* **369**, 196). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 157°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit siedendem Eisessig und konz. Salzsäure 3.8-Dimethoxy-2-oxo-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen.

2. ***αβ*-Dioxy-*αβ*-diphenyl-*αβ*-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan, *α.α'*-Diphenyl-*α.α'*-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthylenglykol** $C_{26}H_{22}O_6 = [(HO)_2C_6H_3](C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)[C_6H_3(OH)_2]$.

***αβ*-Dioxy-*αβ*-diphenyl-*αβ*-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan, *α.α'*-Diphenyl-*α.α'*-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthylenglykol** $C_{30}H_{30}O_6 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3](C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon beim Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub unter Rückfluß (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°.

G. Heptaoxy-Verbindungen.

1. Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_7$.

Heptaoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_7$.

1. ***2.4.6.3'.4'.5'.α-Heptaoxy-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'.5'.α-Heptaoxy-ditan, [2.4.6-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α-Oxy-2.4.6.3'.4'.5'-hexamethoxy-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzhydrol $C_{19}H_{24}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 39, 4025). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; die alkoh. Lösung färbt sich bei Gegenwart von HCl am Sonnenlicht violettrot.

2. ***3.4.5.3'.4'.5'.α-Heptaoxy-diphenylmethan, 3.4.5.3'.4'.5'.α-Heptaoxy-ditan, Bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_7 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH \cdot OH$.

Anhydro-[3.4.5.3'.4'.5'-hexaoxy-benzhydrol] $C_{13}H_{10}O_6$ = HO·C₆H₂(OH)₂—CH:C₆H₂(OH)₂:O s. Syst. No. 850.

2. Heptaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_7$.

1.2.3.5.6.7.9-Heptaoxy-anthracen, 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthranol-(9) $C_{14}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H\left\{\begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix}\right\}C_6H(OH)_3$.

Heptaacetat $C_{28}H_{24}O_{14} = C_{14}H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_7$. *B.* Beim Kochen von Rufigallussäure mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 21, 446). — Hellgelbe Krystalle. Die Lösung in Alkohol zeigt blaue Fluorescenz.

3. Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_7$.

Heptaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_7$.

1. ***2.4.2'.4'.2''.4''.α-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.4.2'.4'.2''.4''.α-Heptaoxy-tritan, Tris-[2.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexaoxy-tritanol*** $C_{12}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$.

Anhydro-[2.4.2'.4'.2''.4''-hexaoxy-tritanol], Resaurin $[(HO)_2C_6H_3]_2C:C_6H_3(OH):O$ $C_{19}H_{14}O_6$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 854.

2. ***2.5.2'.5'.2''.5''.α-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.5.2'.5'.2''.5''.α-Heptaoxy-tritan, Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.5.2'.5'.2''.5''-Hexaoxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$.

α-Oxy-2.5.2'.5'.2''.5''-hexamethoxy-tritan, 2.5.2'.5'.2''.5''-Hexamethoxy-tritanol $C_{25}H_{28}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$. *B.* Aus der Magnesiumverbindung des Jodhydrochinondimethyläthers und 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon in Äther (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* 41, 4426). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 136°. Die Lösung in H_2SO_4 ist intensiv indigoblau; die mit konz. Salzsäure entstehende grüne Färbung vertieft sich in der Hitze.

3. ***3.4.3'.4'.3''.4''.α-Heptaoxy-triphenylmethan, 3.4.3'.4'.3''.4''.α-Heptaoxy-tritan, Tris-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4.3'.4'.3''.4''-Hexaoxy-tritanol*** $C_{19}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$.

Anhydro-[3.4.3'.4'.3''.4''-hexaoxy-tritanol], Trioxyaurin $[(HO)_2C_6H_3]_2C:C_6H_3(OH):O$ $C_{19}H_{14}O_6$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 854.

H. Oktaoxy-Verbindungen.

1. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_8$.

3.4.5.3'.4'.5'.α.α'-Oktaoxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{14}H_{14}O_8 = [-CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3]_2$.

α.α'-Dioxy-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-dibenzyl, α.β-Dioxy-α.β-bis-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-äthan $C_{20}H_{26}O_8 = [-CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Reduktion von Trimethyläthergallussäureamid mit Natriumamalgam, neben 3.4.5-Trimethoxy-phenylcarbinol und 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3638). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in Äther, Eisessig, kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig entsteht 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-α.α'-diacetoxy-dibenzyl, α.β-Bis-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-α.β-diacetoxy-äthan $C_{24}H_{30}O_{10} = [-CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α'-Dioxy-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-dibenzyl mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3638). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 190°. Die tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich grün, dann gelb.

2. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_8$.

Oktaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_8$.

1. ***2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktaoxy-triphenylmethan, 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktaoxy-tritan*** $C_{19}H_{16}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.6.2'.4'.6'.4''-Heptaoxy-3''-methoxy-tritan, Phloroglucinvanillein $C_{20}H_{18}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2,06 g wasserhaltigem Phloroglucin, 1 g Vanillin, 20 ccm Alkohol und 50 ccm konz. Salzsäure beim Stehen (ETTI, *M.* **3**, 640). — Gelbliche Krystalle. Wird durch konz. Salzsäure intensiv rot gefärbt. Löslichkeit wie bei Pyrogallolvanillein. Gibt beim Stehen über konz. Schwefelsäure oder bei 100° ca. $^1/_2$ Mol.-Gew. Wasser ab.

2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktamethoxy-tritan, Veratral-bis-[phloroglucintrimethyläther] $C_{27}H_{32}O_8 = [(CH_3\cdot O)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh., mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrols unter Rückfluß (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4020). Beim Kochen von Veratrumaldehyd und Phloroglucintrimethyläther in Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (v. K., L.). — Prismen (aus Alkohol). F: 145—146°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. Die alkoh., mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Lösung wird im Sonnenlicht violett. — Bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung erhält man 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) und Veratrumaldehyd resp. Veratrumsäure.

2. ***3.4.x.x.x.x'.x'.x'-Oktaoxy-triphenylmethan, 3.4.x.x.x.x'.x'.x'-Oktaoxy-tritan*** $C_{19}H_{16}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.x.x.x.x'.x'.x'-Heptaoxy-3-methoxy-tritan, Pyrogallolvanillein $C_{20}H_{18}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von 1 g Vanillin mit 1,67 g Pyrogallol, 20 ccm 96%igem Alkohol und 50 ccm konz. Salzsäure (ETTI, *M.* **3**, 638). — Krystalle (aus absol. Alkohol durch Wasser). Wird in Gegenwart einer Spur Salzsäure hellblauviolett gefärbt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in hochprozentigem Alkohol. — Gibt bei längerem Stehen über konz. Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100—110° ca. $^1/_2$ Mol.-Gew. Wasser ab.

3. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_8$.

α.β.γ.δ-Tetraoxy-α.β.γ.δ-tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butan $C_{28}H_{26}O_8 = \{-C[C_6H_4(OH)](OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH\}_2$.

α.β.γ.δ-**Tetraoxy-*α.β.γ.δ*-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan** $C_{32}H_{34}O_8$ = [—C[C_6H_4(O·CH_3)](OH)·CH(OH)·C_6H_4·O·CH_3]$_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Anisoin in alkoh.-alkal. Lösung, neben anderen Produkten (LAW, *Soc.* **89**. 1517). — Weiße Masse.

I. Enneaoxy-Verbindung.

3.4.5.3′.4′.5′.3″.4″.5″-Enneaoxy-triphenylmethan, 3.4.5.3′.4′.5′.3″.4″.5″-Enneaoxy-tritan $C_{19}H_{16}O_9$ = CH[$C_6H_2(OH)_3$]$_3$.

4.4′.4″-Trioxy-3.5.3′.5′.3″.5″-hexamethoxy-tritan, Leukoeupitton $C_{25}H_{28}O_9$ = CH[C_6H_2(O·CH_3)$_2$·OH]$_3$. *B.* Man löst 1 Tl. Eupittonnatrium (Syst. No. 889) in 100 Tln. heißem Wasser und kocht nach Zusatz von Essigsäure und einigen Tropfen Salzsäure mit 4 Tln. Zinkstaub bis zur Entfärbung (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 1039). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Die farblose Lösung in Kalilauge färbt sich beim Kochen unter Rückbildung von Eupitton blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, ebenfalls unter Rückbildung von Eupitton.

3.5.3′.5′.3″.5″-Hexamethoxy-4.4′.4″-triacetoxy-tritan $C_{31}H_{34}O_{12}$ = CH[C_6H_2(O·CH_3)$_2$·O·CO·CH_3]$_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236°; färbt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure rot (LI., W., *B.* **34**, 1040).

Register für den sechsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Acenaphthylenglykol 993.
Acet- s. auch Acetyl-.
Acetaldehyd-bisacetoxyphenylacetal 816.
— bisnitrobenzylmercaptal 469.
— bisoxyphenylacetal 815.
— dinaphthylacetal 607, 643.
— diphenylacetal 150.
— diphenylmercaptal 305.
— ditolylacetal 354, 396.
Acetamidoximbenzyläther 442.
Acetamino- s. auch Acetylamino-.
Acetaminoäthylphenyläther 172.
Acetessigsäure-äthylesterdibenzylmercaptol 464.
— äthylesterdiphenylmercaptol 320.
— benzhydrylester 680.
— benzylester 438.
— menthylester 40.
Acetfluorescein 811.
Aceto- s. auch Acet- und Acetyl-.
Acetol-naphthyläther 608, 643.
— phenyläther 151.
— tolyläther 355, 378, 396.
Aceton-bisacetoxyphenylacetal 816.
— bisbromphenylmercaptol 331.
— bisnitrophenylmercaptol 340.
— bisoxyphenylacetal 815.
— diphenylmercaptol 305.
— oximdinitrophenyläther 256.
Acetonylaceton-bisdibenzylmercaptol 459.
— bisdiphenylmercaptol 306.
Acetophenonpinakon 1013.
Acetoximbenzyläther 440.
Acetoxy-äthoxyphenylpropan 926
— äthylbenzol 472, 476, 479.
— anthracen 703.
— benzalbromid 383, 407.
— benzhydrylanthracen 735.
— dimethylbenzol 484, 487, 494, 495, 498.
— dimethylnaphthalin 669.
— diphenyläther 774.
— diphenylmethoxyphenylbenzol 1056.
— ditan 676; s. auch Benzhydrylacetat.
— fluoren 692.
— hexamethylbenzol 553.
— isobutylbenzol 523.
— methoxyphenylpropan 926.
— methoxyphenylpropylen 969.
— methyldibromacetoxydimethylphenyläther 916.
— methyldibromisobutyryloxydimethylphenyläther 917.
— methylenfluoren 707.
— methylnaphthalin 665.
— phenanthren 707.
— phenoxyacetaldehyd 774.
— phenoxyaceton 774.
— phenoxydiacetoxynaphthalin 1133.
— phenoxyessigsäure 778.
— phenylanthracen 727.
— phenylfluoren 725.
— propionsäuremethoxyphenylester 780.
— stilben 693.
— styrol 564.
— thiophenol 862.
— trimethyldiphenylmethan 690.
— triphenyläthylen 726.
— triphenylamylen 727.
— tritan 712, 713, 716.
— tritanol 1045.
— vinylbenzol 564.
Acetyl- s. auch Acet-.
Acetylacetonbisdibenzylmercaptol 459.
Acetylamino- s. auch Acetamino-.
Acetyl-aminoäthyldimethylphenyläther 488.
— carbamidsäurephenylester 159.
Acetyldithiocarbamidsäurebenzylester 462.
— phenäthylester 478.
Acetylenyl-phenoläthyläther 587.
— phenolmethyläther 587.
— phenyläther 145.
Acetylformhydroxamsäureoxim-bisbrombenzyläther 447.
— bischlorbenzyläther 445.
Acetyloxy- s. Acetoxy-.
Acetylpurpurogallintrimethyläther 1077.
Acidum carbolicum 110.
Adipinsäuredimenthylester 35.
Äthandithioldiphenyläther 301.
Äthanoyl- s. Acet- und Acetyl-.
Äthansulfonsäurephenylester 176.
Äthanthiolsäure-naphthylester 623, 661.
— phenylester 310.
— tolylester 421.
— tritylester 721.
Äthenyl- s. auch Vinyl-.
Äthenylamidoximbenzyläther 442.
Äthinyl s. Acetylenyl.
Äthopropylolcyclo-butan 24.
— hexan 46.
— propan 19.
Äthoxy-acetoxypropylbenzol 926.
— äthopropylcyclopropan 19.
— äthoxydimethylbenz 1487.
— äthylbenzol 471, 472, 475.
— allylbenzol 572.
— anthracen 703.
— benzol 140.

Äthoxy-benzylalkohol 893.
— diacetoxymethylbenzol 1111.
— diazobenzolimid 294.
— dimethylbenzol 480, 481, 484, 485, 493, 494, 495, 498.
— dimethylnaphthalin 669.
— diphenyläthylen 696.
— ditan 676; s. auch Äthylbenzhydryläther.
— ditolyläthylen 700.
Äthoxyessigsäure-benzylester 438.
— bornylester 81.
— menthylester 37.
— phenylester 162.
— santalylester 558.
Äthoxy-hydrinden 575.
— isopropenylbenzol 573.
— kresoxyäthan 394.
— methoäthylcyclopropan 10.
— methoxyphenylpropan 928.
— methoxyphenylpropylen 969.
— methylbenzol 352, 376, 393.
— methylendiphenylmethan 696.
— methylnaphthalin 665.
— methyltolyläther 354, 378, 395.
— naphthalin 606, 641.
Äthoxyphenoxy-äthan 146.
— propan 147.
Äthoxyphenyl-äthylalkohol 904, 906; s. auch Oxyäthoxyphenyläthan.
— benzylsulfid 860.
— bromäthoxyphenylsulfon 864.
— butylalkohol 942.
— fluoren 725.
— jodidchlorid 207, 209.
— propylalkohol 925, 926.
— propylen 565, 566, 569.
Äthoxyphenylsulfon-acetamidoxim 863.
— acetamidoximbenzyläther 863.
— cyanformaldoxim 863.
— diäthylessigsäurenitril 863.
— essigsäurenitril 863.
— oximinoessigsäurenitril 863.
Äthoxy-phenylthioacetessigsäureäthylester 834.
— propenylbenzol 565, 566, 569, 571.
— propionsäurebornylester 85.
— propionsäurementhylester 38.
— selenophenol 869.
— styrol 561, 563, 564.
— tetramethylbenzol 546.
Äthoxy-thiophenol 793, 833, 859.
— trimethyltriphenylmethan 724.
— tritan 712, 713, 716.
— vinylbenzol 561, 563, 564.
Äthylacetessigsäure-äthylesterdiphenylmercaptol 321.
— dibenzylmercaptol 464.
— menthylester 40.
Äthylacrylsäurementhylester 34.
Äthylätherglykolsäure-benzylester 438.
— bornylester 81.
— menthylester 37.
— phenylester 162.
Äthyläthoxyphenyl-carbinacetat 926.
— carbinol 925, 926.
— sulfid 793, 859.
Äthyl-äthoxytrityläther 1045.
— äthylphenyläther 471, 472.
— allylphenylcarbinol 583.
— aminoäthylphenylsulfon 322.
— anisol 471, 472.
— anthranoläthyläther 708.
— anthranyläther 703.
— azidophenyläther 294.
— benzhydryläther 679.
Äthylbenzyl-äther 431.
— carbinol 522.
— cyanisothioharnstoff 461.
— hydroxylamin 440.
— phenyläther 676.
— sulfid 454.
— sulfon 454.
— thetins, Chloroplatinat des salzsauren — 463.
Äthyl-bisdimethoxyphenylcarbinol 1190.
— bisnitrophenylphosphat 237.
— bornyläther 78.
— brenzcatechin 902.
Äthylbrom-benzyläther 446.
— dinitrophenyläther 262.
— methylnaphthyläther 666.
— methylphenyläther 405.
— nitrophenyläther 243, 244, 245.
— nitrophenylcarbonat 243.
— phenyläther 197, 199.
Äthyl-butylphenyläther 524.
— carvacryläther 529.
— carvacrylcarbinol 554.
— carvacrylcarbonat 530.
— carveol 102.
Äthylchlor-benzyläther 444.
— bromnitrophenylcarbonat 245.
— dinitrophenyläther 259, 260.
Äthylchlor-jodphenyläther 209.
— methylphenyläther 359, 382, 403.
— nitrobenzyläther 453.
— nitrophenyläther 238, 239, 240.
— nitrophenylcarbonat 238, 239.
— phenyläther 184, 185, 187.
— phenylcarbonat 187.
— trinitrophenyläther 292.
Äthyl-cinnamyläther 571.
— cuminyläther 544.
Äthylcyclo-butylcarbinol 15.
— heptanol 20.
— hexanol 16.
— hexylcarbinol 20.
— pentanol 15.
— propylcarbinol 10.
Äthyldibenzyl-sulfinhydroxyd 457.
— sulfoniumhydroxyd 457.
Äthyldibrom-acetoxydimethylbenzyläther 936, 941.
— äthoxytrityläther 1045.
— anthranyläther 704.
— benzhydryläther 681.
— cyclohexyläther 7.
— isobutyryloxydimethylbenzyläther 937.
— nitrophenyläther 246, 247.
— oxybenzyläther 899.
— oxydimethylbenzyläther 932, 934, 940.
— phenyläther 202, 203.
— pseudocumyläther 512.
Äthyldichlor-methylphenyläther 404.
— nitrophenyläther 241, 242.
— nitrophenylcarbonat 241.
— oxybenzyläther 898.
— phenyläther 189.
Äthyldijodphenyläther 210, 211.
Äthyldimethoxy-acetoxytrityläther 1180.
— trityläther 1144.
Äthyldimethyl-naphthyläther 669.
— phenyläther 480, 481, 485, 493, 495.
— phenylsulfon 491.
Äthyldinaphthyl-methyläther 728.
— phosphat 611.
Äthyldinitro-methylphenyläther 369, 387, 415.
— naphthyläther 619, 656.
— phenyläther 251, 254, 257, 258.
— phenylsulfid 343.
Äthyldiphenyl-äthylenglykol 1013.
— carbinol 687.

Äthyldiphenylencarbinol 700.
Äthyldiphenyl-phosphat 179.
— vinyläther 696.
Äthyldiresorcin, Derivate 1173.
Äthylditolyl-sulfinjodid 371.
— sulfoniumjodid 371.
— vinyläther 700.
Äthylenbis-bromphenylsulfon 331.
— chlorphenylsulfon 327.
— dimethylphenylsulfon 492, 498.
— methoxyphenylsulfon 794.
— naphthylsulfon 623, 659.
— nitrophenylsulfon 338.
— phenyldisulfoxyd 325.
— phenylsulfid 301.
— phenylsulfon 302.
— pseudocumylsulfon 517.
— tolyldisulfoxyd 426.
— tolylsulfon 371, 419.
Äthylen-diamindicarbonsäure-bisoxyphenylester 775.
— dieugenol 965.
Äthylenglykol-äthyldimethylphenyläther 487.
— äthylphenyläther 146.
— äthyltolyläther 394.
— bisacetoxyphenyläther 846.
— bisäthoxyphenyläther 845.
— bisbromacetoxyphenyläther 846.
— bisbromdimethylphenyläther 489.
— bisbrommethylphenyläther 406.
— bisbromphenyläther 197.
— bischlorphenyläther 184.
— bisdibromthymyläther 541.
— bisdimethylphenyläther 487, 495.
— bismethoxyallylphenyläther 965.
— bismethoxyphenyläther 773.
— bisnitromethylphenyläther 366.
— bisnitrophenyläther 219, 224, 232.
— bisoxyphenyläther 845.
— dinaphthyläther 607, 642.
— diphenyläther 146.
— distilbenyläther 693.
— dithymyläther 536.
— ditolyläther 353, 377, 395.
— methyldimethylphenyläther 487.
— methyltolyläther 394.
— phenyläther 146.
— phenylätheracetat 147.
— phenyläthermethoxyphenyläther 772.
— phenyldimethylphenyläther 487.
Äthylenglykol-phenylnitrophenyläther 219.
— phenyltolyläther 394.
Äthylenphenylsulfontolylsulfon 419.
Äthyl-fluorenol 700.
— fluorphenyläther 183.
— glykooxyphenylcarbinol 925.
— hexabromdioxybenzhydryläther 1137.
— hydrindylcarbinol 583.
— hydrochinon 902.
Äthyliden-acetontrisbenzylsulfon 459.
— bisacetessigsäure-dimenthylester 40.
— bisacetoxyphenyläther 816.
— bisbenzylsulfon 458.
— bisnitrobenzylsulfid 469.
— bisoxyphenyläther 815.
— bisphenylsulfid 305.
— bisphenylsulfon 305.
— dinaphthol 1055.
— dinaphthyläther 607, 643.
— diphenyläther 150.
— ditolyläther 354, 396.
Äthyl-isobornyläther 89.
— isobutyloxyphenylcarbinol 926.
— isofenchyläther 72.
— isopropylphenyläther 504, 505.
— isopropylphenylcarbinol 552.
— jodnitrophenyläther 249, 250.
— jodophenyläther 209.
— jodphenyläther 207, 208.
— jodphenylsulfid 335.
— kresyläther 352, 376, 393.
— menthyläther 31.
— methoäthylbicyclohexanol 93.
— methoäthylcyclohexandiol 750.
— methoäthylolcyclohexanol, Hydrat 750.
— methoäthylolcyclohexen 93.
— methoxybenzyläther 893.
— methoxymethoxyphenylcarbinol 926.
— methoxyphenylcarbinacetat 926.
— methoxyphenylcarbinol 925.
— methylnaphthyläther 665.
— naphthol 668.
Äthylnaphthyl-äther 606, 641.
— carbonat 609.
— sulfid 621, 658.
— sulfon 621, 658.
Äthylnitrobenzyläther 448, 449, 450.
Äthylnitrodihydroanthranyläther 697.
Äthylnitrolsäurenitrobenzyläther 452.
Äthylnitro-methylphenyläther 365, 366, 385, 386, 412.
— naphthyläther 653.
— oxybenzyläther 901.
— phenyläther 218, 224, 231.
— phenylcarbonat 220, 233.
— phenylsulfid 339.
Äthyl-nitrosophenyläther 213.
— nopinol 93.
Äthylol-cyclobutan 9.
— cyclohexan 17.
Äthylon- s. Acet- und Acetyl-.
Äthyl-oxybenzyläther 893.
— oxyhydrochinon, Triäthyläther 1113.
— oxyphenylcarbinol 925.
— oxyphenylsulfid 859.
Äthylpentachlorphenyl-äther 195.
— carbonat 196.
Äthyl-phenäthyläther 475.
— phenetol 471, 472.
— phenol 470, 471, 472.
Äthylphenoxyacetaldehyd-diäthylacetal 471, 472.
— hydrat 472.
— semicarbazon 472.
Äthylphenoxy-acetaldoxim 472.
— propylmalonsäure 168.
Äthylphenyl-äther 140.
— äthylenglykol 943.
— benzhydrylcarbinol 723.
— benzylcarbinol 689.
— carbinol 502.
— carbonat 157.
— dimethoxyphenylcarbinol 1137.
— disulfid 323.
— disulfoxyd 324.
— fluorenyläther 725.
— phosphat 178.
— phosphorsäure 178.
— propyläther 503.
— sulfid 297.
— sulfon 297.
— sulfonäthylamin 322.
Äthyl-phloroglucin 1113.
— pikrat 290.
— propylphenylphosphat 178.
— pseudocumyläther 510.
— pyrogallol, Triäthyläther 1114.
— sabinaketol 93.
— santalyläther 557.
Äthylstyryl-äther 564.
— carbinol 581.
Äthylsulfon-benzylsulfonmethan 458.
— bisphenylsulfonpropan 308.
— phenylsulfonäthan 305.

Äthylsulfon-phenylsulfonmethan 305.
— phenylsulfonpropan 306.
Äthyltetra-acetylglykooxyphenylcarbinol 925.
— chloroxybenzyläther 898.
— chlorphenyläther 193.
— nitrophenyläther 293.
Äthylthio-acetondiphenylmercaptol 308.
— phenylthiopropionsäure 320.
— stilben 694.
Äthylthymyl-äther 536.
— carbonat 537.
Äthyltolubenzyläther 484, 494, 498.
Äthyltolyl-äther 352, 376, 393.
— carbinol 525.
— carbonat 355, 379, 398.
— disulfoxyd 425.
— sulfid 370, 417.
— sulfon 370, 417.
Äthyltribrom-dinitrophenyläther 263.
— methylphenyläther 383.
— nitrophenyläther 248.
— oxybrommethylbenzyläther 909.
— oxyjodmethylbenzyläther 910.
— oxymethylbenzyläther 913.
— phenyläther 203, 205.
— trityläther 719.
Äthyltrichlor-dinitrophenyläther 261.
— jodphenyläther 209.
— nitrophenyläther 243.
— phenyläther 190, 192.
— trityläther 718.
Äthyltrijod-phenyläther 211, 212
— trityläther 720.
Äthyltrimethylphenylcarbinol 552.
Äthyltrinitro-methylphenyläther 388.
— naphthyläther 620, 656.
— phenyläther 264, 290.
Äthyltristolylmethyläther 724.
Äthyltrityläther 716.
Äthylxanthogensäure-chlorphenylester 326, 328.
— cyclohexylester 8.
— dimethylphenylester 492.
— phenylester 312.
— tolylester 372, 388, 422.
alicyclische Oxy-Verbindungen, Nomenklatur 1.
Alkohole, aromatische (Bezeichnung) 2; (Nomenklatur) 3.
Alkylaryläther (Allgemeines) 109.
Allophansäure-benzylester 437
— methoxyallylphenylester 966
— oxyphenylester 817.
— phenylester 160.
— santalylester 557.
— thymylester 538.
Allosan 557.
Allotetraphenylcyclopentandiol 1063
Allyl- s. auch Propenyl-.
Allyl-benzyläther 432.
— benzylcyanisothioharnstoff 461.
— borneol 103.
— bornyläther 81.
— brenzcatechin 961.
— brenzcatechinmethyläther 961 (vgl. 1285), 963.
— camphanol 103.
— dijodphenyläther 210, 211.
— dimethylphenylsulfon 491.
— dinitrophenyläther 255.
— diphenylcarbinol 700.
— essigsäurementhylester 34.
— menthyläther 31.
— naphthylsulfon 622, 658.
— nitromethylphenyläther 365
— nitrophenyläther 232.
— pentachlorphenylcarbonat 196.
— phenol 571.
— phenyläther 144.
— phenylcarbinol 576.
— phenylcarbonat 158, vgl. 1285
— phenylsulfon 299.
— tolyläther 394.
— tolylsulfon 370, 418.
— tribromphenyläther 205.
— trijodphenyläther 212.
— trisnaphthylsulfon 660.
— trisphenylsulfon 304.
— tristolylsulfon 371, 420.
— veratrol 963.
Ameisensäure-benzhydrylester 680
— benzylester 435.
— bornylester 78, 82.
— cinnamylester 571.
— fenchylester 71.
— isobornylester 88, 89.
— menthylester 32.
— nitrobenzylester 449.
— phenäthylester 479.
— phenylester 152
— santalylester 557.
Aminoäthyl-amylphenyläther 174.
— benzylsulfid 465.
— dimethylphenyläther 488.
— naphthyläther 647.
— nitrophenyläther 222, 237.
— phenyläther 172.
Aminoäthyltolyläther 400.
Aminoamyl-phenyläther 173.
— tolyläther 400.
Aminobutyl-phenyläther 173.
— tolyläther 400.
Amino-carboxyäthylphenylsulfid 322.
— crotonsäurementhylester 40.
— heptylphenyläther 174.
— hexylphenyläther 173.
— kresoxyisopropylalkohol 357.
— methylamylphenyläther 174.
— propylamylphenyläther 174.
— propylphenyläther 172.
Ammoniak-bisthiocarbonsäurebenzylester 460.
— dicarbonsäureäthylphenylester 159.
Ammoniakthiocarbonsäurebenzylesterdithiocarbonsäure-benzylester 462.
— dibenzylester 462.
Amyl-benzyläther 431.
— carvacryläther 529.
— diphenylcarbinol 690.
— phenol 548.
— phenyläther 143.
— thymyläther 536.
— tolyläther 353, 377, 393.
— tolylsulfon 370.
Amyrin 593, 594.
Amyrinacetat 593, 594.
Anäthol 569.
Anätholnitrosochlorid 569.
Anethol 566, vgl. 1285; (Bezeichnung) 3.
Anethol-dibromid 500.
— dichlorid 500.
— glykol 1123.
— glykoldiacetat 1123.
— glykolmethyläther 1123.
— nitrosochlorid 569.
— pseudonitrosit 569.
Angelicasäurementhylester 34.
Anhydrodiacetyl-isopurpurogallon 1077.
— purpurogallon 1077.
Anhydrodimethyl-bromnitrooxyphenylsulfoniumhydroxyd 866
— dibromoxyphenylsulfoniumhydroxyd 865.
— dinitrooxyphenylsulfoniumhydroxyd 867.
Anisalchlorid 404.
Anisalfluoren 727.
Anisalinden 710.
Anisalkohol 897.
Anisalnitromethan 562.
Anisoin 568.
Anisol 138; (Bezeichnung) 3.

Anisolthiosulfonacetessigester 864.
Anisyl-anisalinden 1056.
— chlorid 403.
— fluoren 726.
— hydrochinon 1135.
— inden 708.
— mercaptan 901.
— oxyanisylinden 1149.
Anol 566.
Anthemol 101.
Anthracen-chromschwarz 639.
— dithiochlorid 704.
Anthraflavinsäuredihydrid, Tetraacetat 1177.
Anthrahydrochinon, Diacetat 1034
Anthranylacetat 703.
Anthrapinakon 1065.
Anthrathiol 703.
Anthrol 702.
Antiarol 1154.
Antimonigsäure-triphenylester 182.
— tritolylester 358, 381, 402.
Apionol 1153.
Apocynol 1114.
Arabinose-dibenzylmercaptal 459.
— phloroglucid 1101.
— pyrogallol 1081.
— resorcin 810.
Aristol 534.
Arnidiol 974.
aromatische Oxy-Verbindungen 1.
Arsenigsäure-tribenzylester 439.
— trinaphthylester 648.
— triphenylester 182.
— tritolylester 358, 381, 402.
Asaron 1129.
Asaron-dibromid 1119.
— dihydrid 1119.
Atractylol 106.
Azelainsäure-dimenthylester 35.
— diphenylester 156.
Azido-anisol 293, 294.
— phenetol 294.
— phenol 293, 294.

B.

Bakelit 108.
Balata, Alkohol aus — 595.
Behenolsäurephenylester 155.
Benzal-dihydrochinon 1178.
— dinaphthol 1064.
— diphlorogluein, Hexamethyläther 1205.
— dithymol 1049.
Benzaurin 1145.
Benzaurindiacetat 1145.
Benzhydrol 678; (Bezeichnung) 4.
Benzhydroläther 679.
Benzhydryl-acetat 680.
— anthranylacetat 735.
— benzylalkohol 722.
— formiat 680.
— mercaptan 681.
— phenol 712.
Benzoinpinakon 1183.
Benzolthiosulfonacetessigester 325.
Benzpinakolinalkohol 732.
Benzpinakon 1058.
Benzyl-acetat 435.
— acetoxim 440.
Benzylacetoxy-äthylidenhydroxylamin 442.
— benzylanthracen 736.
— methylenhydroxylamin 442.
Benzyläther 434.
Benzylätherglykolsäure-äthylester 438.
— hydrazid 438.
Benzyläthoxy-benzylanthracen 735.
— methylenhydroxylamin 441.
Benzyl-äthylenglykol 929.
— äthylphenylcarbinol 689.
— alkohol 428, vgl. 1285.
— anisalinden 730.
— arabinosid 435.
— borneol 592.
— butylalkohol 547.
— butyrat 436.
— carbinol 478.
— carvacrol 690.
— chloracetat 435.
— chlormethylenhydroxylamin 442.
— cyanisothioharnstoff 461.
— cyclohexanol 584.
— cystein 465.
— dibrompseudocumyläther 512.
— dichloracetat 435.
— dihydroanthranol 726.
— dihydrocarveol 592.
— dihydrooxanthranol 1050.
— dimethylphenylsulfid 498.
— diphenylencarbinol 726.
— disulfid 465, 466.
— fenchol, tertiäres 592.
— fluorenol 726.
— formiat 435.
— formylhydroxylamin 441.
— glycerindiäthyläther 1127.
— guajacol 995.
— hydrochinon 994.
— hydroxylamin 440.
— hydroxylaminsulfinsaures Benzylhydroxylamin 443.
Benzyliden- s. auch Benzal-.
Benzyliden-dihydrochinon 1178.
— dinaphthol 1064.
— dithymol 1049.
Benzyl-isoamylalkohol 552.
— isoborneol 592.
— isobutyrat 436.
— isothioharnstoff 461.
— isovalerianat 436.
— isuretin 442.
— kresol 686.
— kresoxyessigsäure 686.
— kresoxypropionsäure 686
— lyxosid 435.
— menthanol 585.
— menthenol 592.
— mercaptan 453.
— methoxybenzalinden 730.
— naphthol 710, 711.
— naphthyläther 642.
— naphthylselenid 626.
— naphthylsulfid 622.
— nitrat 439.
— nitrit 439.
— nitrodihydroanthranyläther 698.
— oximinomalonsäure 443.
— oxyacethydrazid 438.
— oxybenzylanthracen 735.
— oxybenzylinden 729.
— oxycrotonsäure 438.
— oxycyancrotonsäureäthylester 438.
— oxyessigsäureäthylester 438.
— oxymethylenhydroxylamin 441.
— phenol 675.
— phenoxyessigsäure 676.
— phenoxypropionsäure 676.
— phenylacetat 676.
— pikrat 433.
— propionat 436.
— propylalkohol 524.
— pseudocumyläther 510.
— pulegol 592.
— rhodanid 460.
— schwefelsäure 439.
— selenocyanat 470.
— selenoschwefelsäure 439.
— succinat 436.
— sulfondihydrocamphen 454.
— sulfonphenylpropan 508.
— tanacetylalkohol 592.
Benzylthio-äpfelsäure 463.
— aminopropionsäure 465.
— benzylsulfonäthan 458.
— bernsteinsäure 463.
— bisbenzylsulfonmethan 460.
— brenzweinsäure 463.
— crotonsäure 463.
— essigsäure 463.
— glykolsäure 463.
— glykolsäureäthylester 463.

Benzylthio-glykolsäureamid 463.
— isocrotonsäure 463.
— maleinsäure 463.
— milchsäure 463.
— oxopropionsäureäthylester 465.
— propionsäure 463.
— schwefelsäure 439.
Benzyl-thymol 690.
— thymyläther 536.
— tolubenzylsulfid 494.
— trichloracetat 436.
— unterschweflige Säure 439.
— valerianat 436.
— xanthogenacetylharnstoff 438.
— xanthogensäure 438.
Bernsteinsäure-benzylester 436.
— bisdijodphenylester 210.
— bisdimethylphenylester 481, 487, 495.
— bisdinitromethoxyphenylester 792.
— bismethoxyallylphenylester 966.
— bismethoxyphenylester 775.
— bisnitrobenzylester 449, 452.
— bisnitrodimethylphenylester 491.
— bisnitrophenylester 220, 225, 233.
— bornylester 79, 83, 85.
— cyclohexylester 7.
— dibenzhydrylester 680.
— dibenzylester 436.
— dibornylester 79, 83, 86.
— dicarvacrylester 530.
— dieugenolester 966.
— diisobornylester 90.
— dimenthylester 35.
— dinaphthylester 609, 645.
— diphenylester 155.
— disantalylester 557.
— dithymylester 537.
— ditolylester 355, 379, 398.
— isobornylester 90.
— menthylester 35.
— methoxyphenylester 775.
— methylestersantalylester 557.
— phenylbenzylester 436.
— phenylester 155.
— santalylester 557.
— thymylester 537.
Betelphenol 963.
Betit 1151.
Betorcinol 918.
Bi- s. auch Bis- und Di-.
Bicyclodecandiol 753.
Bicyclodecanol 67.
Bis- s. auch Bi- und Di-.
Bisacetonylsulfon-benzol 835.
— methylbenzol 873.
Bisacetoxycyclohexyläther 740.
Bisacetoxymethyl-isopropylphenylsulfon 946.
— phenylsulfid 891.
— phenylsulfon 891.
Bisacetoxynaphthyl-disulfid 977.
— methan 1054.
— sulfid 977.
— tetrasulfid 978.
Bisacetoxyphenyl-disulfid 864.
— sulfid 794, 862.
— sulfon 794, 862.
— sulfoxyd 862.
Bisäthoxymethoxypropenylbenzol 958.
Bisäthoxynaphthyl-äthylen 1055.
— disulfid 977.
— selenid 982, 987.
— sulfid 977, 982.
Bisäthoxyphenyl-diselenid 869.
— disulfid 795, 834, 864.
— disulfon 864.
— ditellurpentasulfid 870.
— ditellurtrisulfid 870.
— selenid 871.
— selenoxydhydrat 871.
— sulfid 860.
— sulfon 861.
— sulfoxyd 861.
— tellurid 870.
— telluroxydhydrat 870.
Bisäthylphenylsulfon 475.
Bisäthylsulfon-benzol 834.
— methylbenzol 873.
— phenylsulfonäthan 310.
— phenylsulfonbrommethan 313.
— phenylsulfonchlormethan 313.
— phenylsulfonmethan 309.
— phenylsulfonpropan 307.
— phenylthioäthan 310.
— phenylthiomethan 309.
Bisäthylthio-hydrochinon 1157.
— stilben 1026.
Bisallylsulfon-benzol 835.
— methylbenzol 873.
Bisbenzhydrylphenylsulfon 713
Bisbenzylphenylsulfon 678.
Bisbenzylsulfon-äthan 458.
— äthylbuttersäureäthylester 464.
Bisbenzylsulfon-benzol 835.
— buttersäureäthylester 464.
— dimethylbuttersäureäthylester 465.
— methan 458.
— methylbuttersäureäthylester 464.
— oxodimethylheptan 459.
— oxomethylpentan 459.
— oxopentan 459.
— pentan 458.
— propan 458.
— tetrahydrophoron 459.
— valeriansäure 464.
— valeriansäureäthylester 464.
Bisbenzylthio-äthylbuttersäure 464.
— buttersäureäthylester 464.
— dimethylbuttersäureäthylester 464.
— hydrochinon 1157.
— methylbuttersäure 464.
— methylbuttersäureäthylester 464.
— oxodimethylheptan 459.
— propan 458.
— propionsäure 464.
— stilben 1026.
— tetrahydrophoron 459.
— valeriansäure 464.
— valeriansäureäthylester 464.
Bisbornylxanthogen 81, 85, 86.
Bisbrom-acetoxydimethylbenzyläther 933.
— äthoxyphenylsulfon 864.
— benzyläther 447.
— benzyldisulfid 467.
— benzylsulfid 467.
— benzylsulfon 467.
— isoamyloxyphenylsulfon 864.
— methoxyphenylsulfon 864.
Bisbrommethyl-diphenylsulfon 427.
— phenyläther 382.
— phenyldisulfid 389.
— phenylsulfon 427.
Bisbromnaphthyl-äther 614, 651.
— disulfid 625.
Bisbromnitro-naphthyläther 655.
— oxyphenyläthan 1008.
— oxyphenylbutan 1014.
— oxyphenylpropan 1012.
— oxyphenylsulfon 866.
— phenyldisulfid 342.
— phenylsulfid 342.
— phenylsulfoxyd 342.
Bisbromoxydimethylbenzyläther 933.

Bisbromoxy-dimethylbenzylsulfid 938.
— methoxybenzyldisulfid 1113.
— phenylsulfid 871.
Bisbromphenoxyessigsäure 201.
Bisbromphenyl-äther 200.
— bisdibromoxyphenylmethan 1057
— carbinol 680.
— carbonat 200.
— diselenid 347.
— disulfid 334.
— selenid 347.
— sulfid 331.
— sulfon 331.
— sulfonäthan 331.
— thiopropan 331.
Bisbrompropylsulfonbenzol 835.
Bisbromtritylperoxyd 719.
Bisbutylsulfon-benzol 835.
— methylbenzol 873.
Biscarboxy-methylsulfonmethylbenzol 873.
— propylsulfonmethylbenzol 874.
Bischloracetylweinsäuredimenthylester 39.
Bischlorbenzyl-äther 445.
— disulfid 466.
— disulfoxyd 467.
— sulfid 466.
— sulfon 466.
Bischlordiacetoxypentanthrenyläther 1138.
Bischlordinitrophenylsulfon 344.
Bischlornaphthyl-äther 649.
— disulfid 625.
— phosphat 649.
— phosphorsäure 649.
Bischlornitro-naphthyläther 655.
— naphthyldisulfid 626, 664.
— phenyldisulfid 341.
— phenylsulfid 341.
— phenylsulfon 341.
Bischlorphenyl-carbinol 680.
— carbonat 185, 186, 187.
— diselenid 347.
— disulfid 326, 330.
— disulfoxyd 330.
— phosphat 188.
— phosphorsäure 188.
— selenid 346.
— sulfid 327.
— sulfon 327.
— sulfonäthan 327.
Bischlortritylperoxyd 717, 718.
Bisdiacetoxynaphthyläther 1133.
Bisdibromacetoxy-dimethylbenzyläther 936, 942.
— dimethylbenzylsulfid 938.
— phenyläthan 1007.
Bisdibromäthoxyphenylsulfid 865.
Bisdibrombenzhydryläther 681.
Bisdibrommethoxy-dimethylbenzyläther 940.
— dimethylbenzyldisulfid 939.
— dimethylbenzylsulfid 938.
— phenylsulfid 865.
— phenylsulfoxyd 865.
Bisdibrommethyl-diphenylsulfon 427.
— phenyläther 383.
— phenylsulfon 427.
Bisdibromnitro-oxyphenyläthan 1008.
— phenyldisulfid 342.
— phenylsulfid 342.
Bisdibromoxy-benzylkresol 1147.
— benzylxylenol 1148.
— dimethylbenzyläther 935, 941.
— dimethylbenzylsulfid 938.
— dimethylphenyläthan 1018.
— phenyläthan 1007.
— phenylbutan 1014.
— phenyldisulfid 865.
— phenylpropan 1012.
— phenylsulfon 865.
Bisdibrom-propylsulfonbenzol 835
— tritylperoxyd 719.
Bisdichlornitrophenyl-disulfid 342.
— sulfid 342.
Bisdichloroxyphenyl-äthan 1000.
— sulfon 864.
Bisdichlorphenyl-carbonat 189.
— sulfon 330.
Bisdichlor-propylsulfonbenzol 834.
— vinylanisol 588.
Bisdijod-oxyphenylsulfon 865.
— phenylsuccinat 210.
Bisdimethoxyphenyl-sulfid 1092.
— sulfoxyd 1092.
Bisdimethyl-methoxyphenylcarbinäther 930.
— phenyläthylenglykol 1018.
— phenylcarbinol 690.
— phenyldisulfid 498.
Bisdimethyl-phenyldisulfon 498.
— phenylsulfon 498.
— phenylsulfonäthan 492, 498.
— styrylcarbinäther 581.
— tritylcarbinäther 723.
Bisdinitromethoxyphenyl-disulfid 834.
— sulfid 796, 834.
Bisdinitromethylphenyl-disulfid 389.
— sulfid 373.
Bisdinitronaphthyldisulfid 664.
Bisdinitrooxyphenyl-propan 1012.
— sulfon 867.
Bisdinitrophenyl-äther 255.
— carbonat 256.
— disulfid 344.
— sulfid 343.
— sulfon 343.
Bisdioxydimethylphenylmethan 1174.
Bisdioxymethylphenylmethan 1174.
Bisdioxynaphthyl-äther 1132.
— methan 1182.
Bisdioxyphenyl-acetylen, Tetramethyläther 1176.
— äthan, Derivate 1167.
— äthylen, Tetramethyläther 1174, 1175.
— propylen, Tetramethyläther 1175.
— selenoxyd 1108.
— styrylcarbinol 1192.
— sulfid 1092.
— telluroxydhydrat 1108.
Bisdiphenyltolylmethylperoxyd 722.
Bisdiphenylxenylmethylperoxyd 732.
Bisdiphenylylcarbinol 732.
Bisfluornaphthyldisulfid 625.
Bishexamethylenäthylenglykol 756.
Bisisoamyloxyphenylsulfon 861.
Bisisoamylsulfon-naphthylsulfonpropan 660.
— phenylsulfonpropan 304.
— propylnaphthylsulfon 660.
— propylphenylsulfon 304.
— propyltolylsulfon 420.
— tolylsulfonpropan 420.
Bisisoamylthio-hydrochinon 1157.
— naphthylsulfonpropan 660.
— phenylsulfonpropan 304.
— propylnaphthylsulfon 660.
— propylphenylsulfon 304.

Bis- siehe auch Di-

Bisisoamylthio-propyltolylsulfon 371, 420.
— stilben 1026.
— tolylsulfonpropan 371, 420.
Bisisoeugenol-äthyläther 957.
— methyläther 957.
Bisisopropylphenyl-äthylenglykol 1019.
— phosphat 504.
— sulfon 506.
Bisjodmethylsulfonbenzol 835.
Bisjodnitrooxyphenylsulfon 868.
Bisjodphenyl-disulfid 338.
— disulfoxyd 336.
— sulfid 335.
Bisjodtritylperoxyd 720.
Biskresoxyäthylamin 400.
Bismenthenylsulfid 61.
Bismenthyl-oxymethyläther 32.
— xanthogen 37.
Bismethoäthyl-bicyclohexanol 94.
— cyclohexandiol 751.
Bismethoxy-allylphenyläther 985.
— benzyldisulfid 901.
— dimethylphenylsulfoxyd 911.
Bismethoxymethylphenyl-disulfid 882.
— sulfoxyd 878, 881.
Bismethoxynaphthyl-selenid 982, 987.
— sulfid 977, 982.
Bismethoxyphenyl-äthan 1000.
— äther 773.
— disulfid 795, 863.
— ditellurtrisulfid 870.
— phosphorsäure 782.
— phosphorsäurechlorid 782.
— propyläther 926.
— selenid 871.
— selenoxydhydrat 871.
— sulfid 794, 834, 860.
— sulfon 794, 861.
— sulfoxyd 860.
— tellurid 869.
— telluroxydhydrat 870.
Bismethyl-cyclohexylsulfon 13.
— phenylcyclohexyläther 584.
— sulfonbenzol 834, 868.
— sulfonmethylbenzol 873.
— sulfoxydbenzol 868.
— thiobenzol 834, 868.
Bisnaphthylsulfon-aceton 861.
— acetonoxim 661.
— äthan 623, 859.
— oximinopropan 661.
— propan 659, 660.
Bisnaphthylthio-naphthylsulfonpropan 660.
— propylnaphthylsulfon 860.
Bisnitroäthoxyphenylsulfon 866.
Bisnitrobenzyl-äther 449.
— carbinthiol 687.
— diselenid 470.
— disulfid 468, 489.
— succinat 449, 452.
— sulfid 468, 469.
— sulfon 468.
— sulfoxyd 468.
— thioäthan 469.
Bisnitro-dihydrophenanthryläther 899.
— isoamyloxyphenylsulfon 886.
— methoxyphenyläthan 999.
— methoxyphenylsulfon 866.
— methylphenyläther 386.
— naphthyläther 655.
— naphthyldisulfid 626, 663, 684.
— naphthylsulfid 626.
— oxynaphthylmethan 1054.
— oxyphenylpropan 1012.
— oxyphenylsulfon 865.
Bisnitrophenoxyäthantetracarbonsäuretetra-äthylester 235.
— methylester 235.
Bisnitrophenoxy-äthylamin 222.
— essigsäure 235.
— essigsäureäthylester 236.
— essigsäuremethylester 238.
— malonsäure 236.
Bisnitrophenoxymalonsäurediäthylester 222, 226, 237.
— dimethylester 221, 226, 236.
Bisnitrophenyl-äther 219, 232.
— disulfid 338, 339, 340.
— disulfoxyd 339, 341.
— oxalat 225, 233.
— phosphat 237.
— phosphorsäure 237.
— succinat 220, 225, 233.
— sulfid 337, 339.
— sulfon 338, 340.
— sulfonäthan 338.
— sulfonäthylamin 339.
— sulfoxyd 337.
— tetrasulfid 338.
— thiopropan 340.
— trisulfid 338.
Bisoxyanthranyl, Derivate 1066.
Bisoxybenzhydryl-diphenylsulfon 1045.
— phenyläther 1042.
Bisoxybenzyl-anthracen, Derivate 1065.
— benzalcyclopentadien 1059.
— benzol 1047.
— benzylidencyclopentadien 1059.
— disulfid 896.
— kresol 1147.
— mesitylen 1049.
— propyldiphenyl 1060.
Bisoxydihydroanthranyl 1065.
Bisoxydimethyl-oxymethylphenylmethan 1174.
— phenyläthylen 1030.
— phenylmethan 1015, 1017.
Bisoxy-hydrochinon 1202; Hexamethyläther 1200.
— kresoxypropylamin 358.
— methoxybenzyldisulfid 1113.
— methoxyphenyläthylenglykol 1203.
— methyldiphenylsulfon 901.
Bisoxymethylisopropylphenyl-äthan 1021.
— sulfid 946.
— sulfon 946.
Bisoxymethylphenyl-äthylenglykol 1174.
— methan 1012.
— sulfid 873, 891.
— sulfon 891, 901.
Bisoxynaphthyl-äthan 1055.
— carbinol 1149.
— disulfid 977.
— methan 1053.
— selenid 987.
— sulfid 976, 978.
— tetrasulfid 978.
— toluol 1064.
— trisulfid 982.
Bisoxyphenyl-acetylen 1031.
— äthan 999, 1006.
— äther 773, 845.
— äthylen 1022.
— äthylens, Äther des — 1026.
— anthracen, Dimethyläther 1063, 1064.
— butadien, Dimethyläther 1038.
— butan 1014.
— diphenylmethylenpentadien, Dimethyläther 1065.
— disulfid 795, 863.
— fluoren 1061.
— heptan 1019.
— octan 1020.
— oxymethylphenylmethan 1146, 1147.
— oxyphenylcarbinol, Trimethyläther 1179.
— pentan 1015.

Bis- siehe auch Di-

Bisoxyphenyl-propan 1011.
— propylens, Äther des 1028.
— selenid 871.
— sulfid 794, 860, 871.
— sulfon 794, 861, 871.
— sulfoxyd 860.
— trisulfid 795.
Bisoxytrimethylphenyl-methan 1019.
Bispenta-äthylphenylsulfon 558.
— chlorphenylcarbonat 196.
— methylbenzyläther 553.
— methylenäthylenglykol 756.
— methylphenylsulfon 551.
Bisphenäthyl-äther 475.
— disulfid 478.
Bisphenoxy-äthylamin 172.
— äthylessigsäure 167.
— äthylmalonsäure 169.
— isopropylidenhydrazin 151.
— phenyläther 845.
— propylamin 173.
Bisphenyl-benzylanthranyl-methyläther 735.
— diphenylenmethylperoxyd 725.
— ditolylmethylperoxyd 723.
— fluorenyläther 725.
— fluorenylperoxyd 725.
— propyläther 504.
Bisphenylsulfon-aceton 308.
— acetondiphenylmercaptol 308.
— acetonoxim 308.
— acetoxim 308.
— äthan 302, 305.
— äthyläther 301.
— äthylamin 322.
— äthylbuttersäureäthylester 322.
— äthylsulfid 302.
— aminopropan 322.
— benzol 835.
— butan 303.
— buttersäureäthylester 321.
— cyclopentan 303.
— diäthyläther 301.
— diäthylamin 322.
— diäthylsulfid 302.
— diphenyläther 834.
— dipropyläther 303.
— isovaleron 308.
— menthan 303.
— methan 305.
— methylbuttersäureäthylester 321.
— methylpropan 303.
— oximinopropan 308.
— oxomethylheptan 306.
— pentan 306.
— phenyläther 834.
Bisphenylsulfon-propan 302, 303, 306.
— propyläther 303.
— propyltolylsulfon 420.
— tolylsulfonpropan 420.
— valeriansäure 321.
— valeriansäureäthylester 321.
Bisphenylthio-aceton 308.
— äthan 301, 305.
— äthylbuttersäureäthylester 321.
— bernsteinsäurediäthylester 322.
— bisphenylsulfonpropan 308.
— buttersäureäthylester 320.
— decan 303.
— dilactylsäure 320.
— essigsäure 319.
— hydrochinon 1155, 1157.
— isovaleron 308.
— methan 304.
— methylbuttersäureäthylester 321.
— naphthylsulfonpropan 660.
— octan 303.
— oxomethylpentan 306.
— phenylsulfonpropan 304, 307.
— propan 305.
— propionsäure 320.
— propylphenylsulfon 304.
— propyltolylsulfon 420.
— stilben 1026.
— tolylsulfonpropan 420.
— valeriansäure 321.
— valeriansäureäthylester 321.
Bispropylsulfon-benzol 834.
— methylbenzol 873.
Bispseudocumylsulfonäthan 517.
Bissulfhydrylphenylsulfid 869.
Bistetra-bromoxybenzylsulfid 901.
— bromoxyphenyläthan 1007.
— chlorphenylcarbonat 194.
— methylenäthylenglykol 753.
— methylphenylsulfon 547.
Bistolylsulfon-aceton 421.
— äthan 371, 419.
— äthyläther 419.
— äthylamin 425.
— diäthyläther 419.
— diäthylamin 425.
— dipropyläther 419.
— propan 371, 419, 420.
— propyläther 420.
Bistribrom-nitrooxyphenyl-äthan 1008.
— oxyphenyläthan 1007.
— tritylperoxyd 719.
Bistrichlor-methylsulfoxyd-benzol 869.
— methylthiobenzol 869.
— phenylcarbonat 192.
— phenylphosphat 193.
— phenylphosphorsäure 193.
— tritylperoxyd 718.
Bistrimethoxy-methylbenz-hydryläther 1173.
— phenyldiacetoxyäthan 1209.
— phenyldiäthyläther 1159.
— phenyldibenzyläther 1167.
— phenylhexylen 1204.
Bistrimethyl-benzhydryläther 690.
— phenyldisulfid 521; s. auch Dipseudocumyldisulfid.
Bistrinitro-naphthyläther 656.
— phenylsulfid 344.
— tritylperoxyd 721.
Bistrioxy-dimethylphenyl-methan 1204.
— methylphenylmethan 1203.
Bistriphenyl-indenylperoxyd 735.
— methylchromat 717.
— methylperoxyd 716.
— methylsulfat 717.
Bistrisxenylmethylperoxyd 738.
Bistritolylmethylperoxyd 724.
Bisxenylfluorenylperoxyd 734.
Blauöl 920.
Blenal 557.
Blen fluorescent 808.
Borneol 73; Derivate 77, 81, 85; s. auch 90.
Borneol-glykosid 78.
— glykuronsäure 81, 85.
— kohlensäure 60.
— Natrium 77.
Bornesit 1196.
Bornyl-acetat 78, 82, 85.
— benzyläther 432.
— bromacetat 82.
— brombutyrat 83.
— bromisobutyrat 83.
— bromisovalerianat 79.
— brompropionat 82.
— butyrat 79, 83.
— caprylat 83.
— carbamat 80, 84.
— carbonat 80.
— chloracetat 79, 82.
— crotonat 83.
— dibrompropionat 82.
— dichloracetat 82.
Bornylencarbinol 102.
Bornyl-formiat 78, 82.
— fumarat 80, 83.
— isobutyrat 83.
— isovalerianat 79, 83.

Bis- siehe auch Di-

Bornyl-lactat 85.
— laurinat 83
— methylenäther 78.
— oleat 83.
— palmitat 79.
— propionat 79, 82.
— pyruvat 81, 85.
— schwefelsäure 81, 85.
— stearat 79, 83.
— succinat 79, 83, 85.
— thiokohlensäuredisulfid 81, 85, 86.
— tribromacetat 82.
— trichloracetat 82.
— valerianat 79, 83.
— xanthogenamid 80, 84, 86.
— xanthogensäure 80, 84.
Bornylxanthogensäure-äthylester 81, 84, 86.
— methylester 81, 84, 86.
Bornyval 79.
Borsäuretri-bornylester 81, 85.
— naphthylester 611, 648.
— phenylester 183.
— tolylester 381.
Brein 974.
Brenzcatechin 759; (Bezeichnung) 2.
Brenzcatechin-acetatessigsäure 778.
— äthyläther 771.
— äthylätheräthoxyacetat 779
— äthylätherbutyrat 774.
— äthylätherisovalerianat 775.
— bisbrombutyrat 775.
— bisbromisobutyrat 775.
— bisbromisovalerianat 775.
— bisbrompropionat 774.
— bismethoxymethyläther 773.
— butyläther 772.
— carbonsäureäthylester 775.
— diacetat 774.
— diäthyläther 771.
— dibenzyläther 772.
— dibuttersäure 780.
— dicarbonsäurediamid 777.
— dicarbonsäuredimethylester 777.
— diessigsäure 779.
— diglykolsäure 779.
— diisobuttersäurediäthylester 780.
— diisovaleriansäurediäthylester 780.
— dikohlensäurediamid 777.
— dikohlensäuredimethylester 777.
— dimethyläther 771.
— diphenyläther 772.
— dipropionsäure 779.
— dischwefelsäure 781.
— essigsäure 777.
Brenzcatechin-glykolsäure 777.
— isoamyläther 772.
Brenzcatechinkohlensäureäthylester 775.
— äthylidenhydrazid 776.
— diäthylamid 775.
— hydrazid 775.
— isoamylester 775.
Brenzcatechinmethyläther 768.
Brenzcatechinmethylätheracetat 774.
— acetoxypropionat 780.
— äthoxyacetat 779.
— bromäthyläther 771.
— bromamyläther 772.
— brombutyrat 774.
— bromisobutyrat 775.
— bromisovalerianat 775.
— brompropionat 774.
— brompropyläther 772.
— buttersäure 780.
— carbonsäureäthylester 776.
— carbonsäuremethylester 776.
— chloracetat 774.
— diäthylaminoacetat 781.
— diäthylaminoäthyläther 781.
— diisobutylaminoacetat 781.
— dimethylaminoamyläther 781.
— essigsäure 778.
— fumarsäure 780.
— isobuttersäureäthylester 780.
— isovaleriansäure 780.
— kakodylat 782.
— kresoxyacetat 779.
— malonsäurediäthylester 780.
— methoxyacetat 779.
— methoxymethyläther 773.
— methoxyphenoxyacetat 779.
— methoxyphenoxybutyrat 780.
— methoxyphenoxyisobutyrat 780.
— methoxyphenoxyisovalerianat 780.
— methoxyphenoxypropionat 780.
— nitrophenyläther 772.
— phenoxyacetat 779.
— phenoxyäthyläther 772.
— phenylvinyläther 772.
— propionsäure 779.
— trinitrophenyläther 772.
Brenzcatechinmethyl-äthyläther 771.
— allyläther 772.
— cetyläther 772.
— phenyläther 772.
Brenzcatechinmethylpropyläther 771.
Brenzcatechin-oxyphenyläther 773.
— phenyläther 772.
— phenylätheracetat 774.
— phosphorsäure 782.
— propyläther 771.
— schwefelsäure 781.
— succinat, polymeres 768.
Brenztraubensäure-äthylphenylmercaptol 320.
— benzylester 438.
— bornylester 81, 85.
— dibenzylmercaptol 464.
— diphenylmercaptol 320.
— hexahydrobenzylester, Semicarbazon 15.
— menthylester 39.
— phenylbenzylmercaptol 463.
Brenzweinsäuredimenthylester 35.
Brillantgelb 133.
Bromacetessigsäurementhylester 40.
Bromacetoxybrom-methoxyacetoxyphenylpropan 1122.
— oxymethoxyphenylpropan 1121.
Bromacetoxydibrom-methoxyacetoxyphenylpropan 1122.
— oxymethoxyphenylpropan 1122.
— oxyphenylpropan 927.
Bromacetoxy-fluoren 692.
— isobutyryloxytrimethylbenzol 934.
— methoxyphenylpropan 927.
— methylbenzol 382.
— methylisopropylbenzol 541.
— methylnaphthalin 666.
— naphthalin 651.
— phenyldibromacetoxyphenyläthan 1003.
— phenyldibromoxyphenyläthan 1002.
— stilben 694.
— tribromoxymethoxyphenylpropan 1123.
Bromäthoxy-brommethoxyphenylpropan 927.
— bromoxymethoxyphenylpropan 1121.
— dimethylbenzol 486.
— methoxyäthoxyphenylpropan 1121.
— methoxyphenylpropan 926.
— methylbenzol 405.
— methylnaphthalin 666.
— oxymethoxyphenylpropan 1121.
— styrol 561.

Bromäthoxyvinylbenzol 561.
Bromäthyl-brommethylphenyläther 406.
— bromphenyläther 197.
— chlorphenyläther 184.
— dimethylphenyläther 486.
— methoxyphenylcarbinol 926.
— naphthyläther 641.
— nitrophenyläther 218, 224, 232.
— phenyläther 142.
— phenylsulfon 305.
— tolyläther 352, 393.
Bromal-borneolat 78, 82, 85.
— isoborneolat 88, 89.
Brom-allylphenyläther 145.
— amylmenthyläther 31.
— amylphenyläther 143.
— amylthymyläther 536.
— amyrin 594.
— anethol 569.
— anetholdibromid 501.
— anisoin 568.
— anisol 197, 198, 199.
— benzhydrol 680.
Brombenzyl-acetat 447.
— alkohol 445, 446.
— hydroxylamin 447.
— mercaptan 467.
— rhodanid 467.
Brombisäthylsulfon-methylphenylsulfon 313.
— phenylsulfonmethan 313.
Brombis-isoeugenolmethyläther 957.
— phenylsulfonpropan 303.
Brombrenzcatechin 784.
Brombrenzcatechin-dimethyläther 784.
— essigsäure 784.
— methyläther 784.
— methyläthermethoxymethyläther 784.
Brombrom-äthoxydimethylbenzol 489.
— dioxyphenyläthylalkohol 1114.
— methoxyphenylpropylen 565, 570.
— vinylanisol 561.
Brombuttersäure-bornylester 83.
— carvacrylester 529.
— naphthylester 608, 644.
— nitrophenylester 220, 224, 233.
— phenylester 154.
— thymylester 537.
— tolylester 355, 379, 397.
Brom-carvacrol 531.
— carveolmethyläther 97.
— chlormethylnaphthylacetat 666.
Brom-cyanessigsäurementhylester 35.
— cyclohexanpentol 1188.
Bromdiacetoxy-methylisopropylbenzol 946.
— pentanthren 1022.
— phenanthren 1036.
— stilben 1025.
— tetramethylbenzol 948.
— trimethylbenzol 932, 933, 939.
Bromdiäthoxydiphenylsulfon 864.
Bromdibrom-methoxyphenylpropylen 565, 570.
— oxyphenyläthylalkohol 904.
Bromdijodphloroglucin 1105.
Bromdimethoxy-äthoxypropylbenzol 1121.
— allylbenzol 968.
— diphenylacenaphthylen 1061.
— diphenylsulfon 864.
— methylisopropylbenzol 946.
— phenanthren 1035.
— phenyläthylalkohol 1114.
— phenylstilben 1049.
— propylbenzol 926.
Bromdinitro-äthoxyäthylbenzol 478.
— anisol 261, 262.
— brenzcatechindimethyläther 792.
— diäthoxyäthylbenzol 903.
— kresol 387.
— methoxyäthylbenzol 478.
— methoxymethylbenzol 416.
— methoxyphenylmethan 416.
— oxymethylbenzol 387.
— phenetol 262.
— phenol 261, 262.
— pyrogalloltriäthyläther 1087.
— resorcin 829.
— resorcindiäthyläther 829, 830.
— resorcindimethyläther 830.
— resorcindiphenyläther 830.
— veratrol 792.
Bromdioxy-äthylbenzol 907.
— dimethoxypropylbenzol 1160.
— dimethylbenzol 908, 911, 913.
— methoxypropylbenzol 1121, 1123.
— methylbenzol 876, 888, 893, 898.
— methylisopropylbenzol 945.
— naphthalin 975.
— naphthalintetrahydrid 972.
— phenyläthylalkohol 1114.
— tetramethylbenzol 947.
Bromdioxytrimethylbenzol 932, 933, 942.
Bromdiphenyl-phenol 712.
— sulfid 330
Brom-durenol 547.
— esdragoldibromid 501.
Bromessigsäure-bornylester 82.
— menthylester 33.
— phenylester 154.
Bromeugenol-äthyläther 968.
— äthylätherdibromid 923.
— methyläther 968.
— methylätherdibromid 922.
Brom-guajacol 784.
— hydrochinon 852.
— hydrorosochinon 992.
Bromisobuttersäure-bornylester 83.
— carvacrylester 529.
— naphthylester 608, 644.
— nitrophenylester 220, 224, 233.
— phenylester 154.
— thymylester 537.
— tolylester 355, 379, 397.
Bromisoeugenol 959.
Bromisoeugenol-acetat 959.
— äthyläther 959.
— dibromid 922.
Bromisovaleriansäure-bornylester 79
— carvacrylester 529.
— isobornylester 90.
— menthylester 33.
— naphthylester 609, 644.
— nitrophenylester 220, 225, 233.
— phenylester 154.
— thymylester 537.
— tolylester 355, 379, 397.
Brom-jodanisol 209.
— joddithymol 1021.
— jodnitrophenol 250.
— kresol 360, 382, 405.
— lupeol 672.
— menthadienolmethyläther 97.
— mesitol 519.
— mesitylalkohol 521.
Brommethoxy-acetoxymethylisopropylbenzol 946.
— acetoxyphenanthren 1035
— acetoxypropenylbenzol 959.
— acetoxypropylbenzol 927.
— acetoxytetramethylbenzol 948.
— acetylenylbenzol 587.
— äthoxyallylbenzol 968.
— äthoxyphenylpropylen 959.
— äthoxypropenylbenzol 959, 961.
— äthoxypropylbenzol 926.
— benzylalkohol 894.

Brommethoxy-brommethoxyäthoxyphenylpropan 1122.
— brommethoxyphenylpropan 927.
— bromoxymethoxyphenylpropan 1121.
— diacetoxypentanthren 1138.
— diäthoxypropylbenzol 1121.
— dibrommethoxyäthoxyphenylpropan 1122.
— dibromoxymethoxyphenylpropan 1122.
— methoxyäthoxyphenylpropan 1121.
— methoxyphenylpropan 926.
— methylbenzol 405.
— methylisopropylbenzol 540.
— methylnaphthalin 666.
— oxymethoxyphenylpropan 1121.
— phenanthren 705.
— phenylacetylen 587.
— phenylnitrodimethoxyphenyläthylen 1138.
— phenylpropin 587.
— phenylpropylalkohol 926.
— phenylpropylen 569.
— propenylbenzol 569.
— propinylbenzol 587.
— stilben 693.
— styrol 562.
— tribromoxymethoxyphenylpropan 1122.
— trimethoxyphenylpropan 1160.
— vinylbenzol 562.
Brommethyl-bromdioxyphenylcarbinol 1114.
— dibromacetoxydimethylphenyläther 917.
— dibromisobutyryloxydimethylphenyläther 917.
— dibromoxyphenylcarbinol 904.
— dimethoxyphenylcarbinol 1114.
— dioxyphenylcarbinol 1114.
— naphthochinitrol 666.
— naphthol 666.
— naphthylacetat 666.
— phenylsulfon 304.
— phenylsulfonisobuttersäure 427.
— tolylsulfon 420.
Brommethyltribromoxyphenyl-carbinacetat 905.
— carbinol 905.
Bromnaphthol 613, 614, 650, 651.
Bromnaphthyl-acetat 651.
— mercaptan 625.
— sulfonaceton 660.
Bromnitro-acetoxymethylbenzol 413.
— anisol 243, 244.
— benzylphenol 675, 677.
— brenzcatechin 790.
— brenzcatechindimethyläther 790.
— brenzcatechinmethyläther 790.
— diacetoxymethylbenzol 901.
— diäthoxyäthylbenzol 903.
— diäthoxybenzol 870.
— dimethoxypropylbenzol 927.
— dioxymethylbenzol 877.
— guajacol 790.
— hydrochinondimethyläther 857.
— isoeugenol 960.
— kresol 367, 413.
— methoxyäthylbenzol 477.
— methoxyanthracendihydrid 698.
— methoxymethoxyphenylpropan 927.
— methylnaphthol 667.
— methylphenylbenzyläther 434.
— naphthol 616, 655.
Bromnitrooxy-acetoxymethylbenzol 901.
— benzylacetat 901.
— benzylbromid 368, 414.
— ditan 675, 677.
— isopropylbenzol 505.
— methoxyphenylpropylen 960.
— methoxypropenylbenzol 960.
— methylbenzol 367, 413.
— methylisopropylbenzol 542.
— methylnaphthalin 667.
— naphthalin 616, 655.
Bromnitro-phenetol 243, 244, 245.
— phenol 243, 244.
Bromnitrophenoxymalonsäure-diäthylester 237.
— dimethylester 236.
Bromnitrophenyl-benzyläther 433.
— dinitrophenylsulfid 343.
— dinitrophenylsulfoxyd 343.
— mercaptan 342.
— pikrat 291.
Bromnitropyrogallol 1086.
Bromnitropyrogallol-carbonsäureäthylester 1086.
— kohlensäureäthylester 1086.
— triäthyläther 1087.
— trimethyläther 1087.
Bromnitroresorcinäthyläther 826.
Bromnitroresorcin-diäthyläther 826.
— dimethyläther 826.
Bromnitrosomenthanol, Acetat 26.
Bromnitro-thiophenol 342.
— thymol 542.
— trimethoxystilben 1138.
— veratrol 790.
Bromorcin 888.
Bromorthoessigsäurediphenylesterbromid 154.
Bromoxyacetoxy-methylbenzol 894.
— tetramethylbenzol 948.
— trimethylbenzol 932, 933.
Bromoxy-äthoxymethylisopropylbenzol 946.
— äthylbenzol 471.
— benzylacetat 894.
— benzylalkohol 893, 898.
— benzylbromid 361.
— brommethoxyäthoxyphenylpropan 1122.
— bromoxymethoxyphenylpropan 1121.
— butenylbenzol 576.
— butylbenzol 525.
— diäthylbenzol 545.
— dibrommethoxyäthoxyphenylpropan 1122.
— dibromoxymethoxyphenylpropan 1122.
— dimethoxyäthylbenzol 1114.
— dimethoxyphenylpropan 1121.
— dimethoxypropylbenzol 1121.
— dimethylbenzol 485, 489, 496, 498.
— dimethylbenzylacetat 932, 933.
— dimethylbenzylalkohol 932, 933.
— diphenyläther 844.
— diphenylbenzol 712.
— ditan 680.
— fluoren 692.
— hydrinden 574.
— hydrochinonmethyläther 1090.
— hydrochinontriäthyläther 1090.
— isopropylbenzol 504, 507.
— methoxyäthoxypropylbenzol 1121.
— methoxymethylbenzol 894.
— methoxymethylisopropylbenzol 945.
— methoxyphenylpropan 926.
— methoxypropenylbenzol 959.
— methoxypropylbenzol 926.

Bromoxy-methoxytetramethylbenzol 948.
— methylbenzol 360, 382, 405.
— methylisopropylbenzol 531, 540.
— methylnaphthalin 666.
— naphthalin 613, 614, 650, 651.
— naphthalintetrahydrid 580.
— oxymethoxyphenylpropan 1121.
— pentenylbenzol 581.
— phenoxycrotonsäure 167.
— phenoxyessigsäure 784.
— phenyldibromoxyphenyläthan 1002.
— phenylpropan 502, 507; s. auch Bromoxyisopropylbenzol.
— propylbenzol 502.
— styrol 561.
— tetramethylbenzol 546, 547.
— trimethoxypropylbenzol 1160.
— trimethylbenzol 511, 519, 521.
— trimethylbenzylacetat 948.
— trimethylbenzylalkohol 947.
— tritan 719.
— vinylbenzol 561.
Brom-phenetol 197, 199.
— phenol 197, 198.
Bromphenoxy-acrylsäure 166.
— äthylen 144.
— äthylmalonsäure 168.
— buttersäure 164.
— essigsäure 198, 200.
— essigsäureäthylester 198, 201.
— essigsäureamid 198.
— essigsäurechlorid 201.
— essigsäurephenylester 201.
— formylacrylsäure 171.
— maleinsäure 169.
— propionsäure 201.
— propylen 145.
Bromphenyl-acetat 198, 200.
— acetoxyphenyläthylen 695.
Bromphenyläthergly kol-säure 198, 200.
— säureäthylester 198, 201.
— säureamid 198.
— säurephenylester 201.
Bromphenyläthermilchsäure 201.
Bromphenyl-äthylenglykol 907.
— benzyläther 432.
— benzylsulfid 454.
— bisbromphenylcarbinol 719.
— brombenzyläther 446.
Bromphenyl-brommethoxyphenylpropylen 699.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 335.
— cystein 332, 334.
— cystoin 333.
— dimethoxyphenylpropylen 1028.
— glykol 907.
— mercaptan 330.
Bromphenylmercaptur-säure 333.
— säureäthylester 334.
— säureamid 334.
— säurephenylester 334.
Bromphenylmethoxyphenyläthylen 695, 696.
— propylen 699.
Bromphenyl-oxyphenyläthylen 694, 695.
— selenmercaptan 347.
Bromphenylsulfon-acetamidoxim 332.
— acetamidoximbenzyläther 443.
— acetaminopropionsäure 334.
— aceton 307.
— äthenylamidoxim 332.
— äthylalkohol 331.
— aminopropionsäure 334.
— benzyloximinoessigsäurenitril 442.
— buttersäure 320.
— cyanformaldoxim 331.
— cyanformaldoximbenzyläther 442.
— cyanpentan 332.
— diäthylessigsäurenitril 332.
— dibromessigsäurenitril 331.
— essigsäure 332.
— essigsäureäthylester 332.
— essigsäureamid 332.
— essigsäurebromamid 319.
— essigsäurenitril 332.
— oximinoessigsäureamid 331.
— oximinoessigsäurenitril 331.
— propionsäure 320.
— thioessigsäureamid 332.
Bromphenylthioacetaminopropion-säure 333, 334.
— säureäthylester 334.
— säureamid 334.
— säurephenylester 334.
Bromphenylthio-aminopropionsäure 332, 334.
— essigsäure 331.
— glykolsäure 331.
— milchsäure 332.
— propionsäure 332.
Bromphloroglucintrimethyläther 1104.
Brompropionsäure-bornylester 82.
— carvacrylester 529.
— menthylester 33.
— naphthylester 608, 644.
— nitrophenylester 219, 224, 233.
— phenylester 154.
— thymylester 537.
— tolylester 355, 379, 397.
Brompropyl-dimethylphenylsulfon 491.
— naphthylsulfon 622, 658.
— phenyläther 142.
— phenylsulfon 298, 305.
— thymyläther 536.
— tolylsulfon 370, 418, 421.
Brom-pseudocumenol 511.
— pyrogallol 1085.
— resorcin 821.
— resorcindipropyläther 821.
— saligenin 893.
— selenophenol 347.
— sulfhydrylmethylbenzol 389.
Bromtetra-bromoxyphenylpropylen 573.
— hydronaphthol 580.
— methoxypropylbenzol 1160.
— methylphenol 546; s. auch Bromdurenol.
— nitrodiphenyläther 291.
— nitrophenol 293.
— phenylcyclopentenol 736.
Brom-thiokresol 389.
— thionaphthol 625.
— thiophenol 330.
— thymol 540.
— thymylacetat 541.
Bromtolylsulfon-aceton 421.
— buttersäure 425.
— essigsäurebromamid 424.
Bromtolylthio-essigsäure 427.
— glykolsäure 427.
Bromtribromoxyphenyläthylalkohol 905.
— propylen 573.
Bromtrinitro-anisol 292.
— diphenylsulfid 343.
— diphenylsulfoxyd 343.
— phenol 292.
Bromtrioxy-äthylbenzol 1114.
— dimethylbenzol 1117.
— methylbenzol 1111.
Brom-trisphenylsulfonmethan 313.
— tritanol 719.
— tritylperchlorat 719.
— veratrol 784.
— vinylphenyläther 144.
— xylenol 485, 489, 496, 498.
— xylorcin 913.
Butanthiolsäurephenylester 310.

Butenylphenol, Äther und Ester 575.
Buttersäure-benzylester 436.
— bornylester 79, 83.
— isobornylester 88.
— menthylester 33.
— pentachlorphenylester 196.
— phenylester 154.
— trichlorphenylester 192.
Butyl- s. auch Methopropyl-.
Butylbenzylalkohol 550.
Butyldibenzyl-sulfinhydroxyd 457.
— sulfoniumhydroxyd 457.
Butylenbisphenylsulfon 303.
Butylidenbisacetessigsäure-dimenthylester 41.
Butyl-kresols, Äther eines 550.
— naphtholmethyläther 670.
— pentachlorphenyläther 196.
— pentachlorphenylcarbonat 196.
— phenol 522, 524.
— phenoxyessigsäure 524.
— phenoxyessigsäureamid 524.
— phenylacetat 524.
— phenyläther 143.
— phenylcarbonat 158.
— thymyläther 536.
— tolyläther 353, 377, 393.
— tolylsulfon 370.

C.

Cadinen, Alkohol $C_{16}H_{26}O$ aus Formaldehyd und — 558.
Camphandiol 755.
Camphanol 72, 73, 86 (vgl. 1285).
Camphanthiol 90.
Camphelylalkohol 23.
Camphen-glykol 755.
— glykolchlorhydrin 92.
— hydrat 92.
Camphenilanaldehyd, Acetat seiner Enol-Form 100.
Camphenilol 53.
Camphenilon, Trimethylbicycloheptanol aus — 91.
Camphenilonpinakon 952.
Camphenilyl-acetat 53.
— alkohol 92.
— xanthogensäuremethylester 53.
Campher-glykol 755.
— phoronpinakon 952.
— pinakon 953.
— pinakonanol 585.
Camphol 73, 86 (vgl. 1285).
Campholalkohol 45, 46.
Campholandiol 750.
Campholenalkohol 67.
Campholenol 67.
Campholytalkohol 51.
Camphorol 51.
Camphyl-carbinol 93.
— glykol 755.
— phenyläther 145.
Capronsäurementhylester 33.
Capryl- s. auch Octyl-.
Caprylsäure-bornylester 83.
— menthylester 34.
— phenylester 154.
Carbäthoxy-acetonylmethoxyphenyldisulfoxyd 864.
— carbamidsäurephenylester 159.
— thiocarbamidsäurebenzylester 438.
Carbamidsäure-benzylester 437.
— bornylester 80, 84.
— carvacrylester 530.
— cuminylester 544.
— menthylester 36.
— methoxyallylphenylester 966.
— methoxymethylphenylester 880
— methoxyphenylester 777.
— naphthylester 609, 645.
— nitrobenzylester 452.
— phenylester 159.
— santalylester 557.
— thymylester 538.
— tolylester 428.
Carbhydroxamsäureäthylesters, Benzyläther des — 443.
Carbokresoxythiocarbimid 356, 398.
Carbolsäure 110 (vgl. 1285), 348.
Carbomethoxythiocarbamidsäurebenzylester 438.
Carbophenoxythiocarbimid 160.
Carboxymethoxy-dibenzyl 682.
— phenanthren 705.
— stilben 693
Carboxymethyl-äthylbenzylsulfoniumchlorid, Chloroplatinat 463.
— benzylsulfid 463.
— brommethylphenylsulfid 427.
— bromphenylsulfid 331.
— bromphenylsulfon 332.
— chlormethylphenylsulfoxyd 372.
— chlorphenylsulfid 326, 328.
— chlorphenylsulfon 328.
— dichlorphenylsulfid 330.
— dimethylphenylsulfon 492, 498.
— dinitrophenylsulfid 343.
— naphthylsulfid 623.
— naphthylsulfon 623, 662.
— nitrophenylsulfid 337, 340.
Carboxymethyl-nitrophenylsulfon 339.
— phenylsulfid 313.
— phenylsulfon 314.
— phenylsulfoxyd 314.
— tolylsulfid 372, 422.
— tolylsulfon 372, 422.
— xenylsulfid 674.
Carvacrol 527; (Bezeichnung) 2; Carvomenthol aus — 27.
Carvacrolglykosid 529.
Carvacromenthol 27.
Carvacrotinalkohol 949.
Carvacroxy-acetaldehydsemicarbazon 529.
— buttersäure 530.
— essigsäure 530.
— fumarsäure 531.
— isobuttersäure 530.
— isovaleriansäure 530.
— propionsäure 530.
Carvacryl-acetat 529.
— ätherglykolsäure 530.
— äthylalkohol 552.
— butylalkohol 554.
— glykosid 529.
— mercaptan 532.
— phosphorsaures Kalium 531.
— propylalkohol 554.
— schwefelsaures Kalium 531.
Carvenon, Carvomenthol aus — 26, 27.
Carveol 97.
Carveolmethyläther 97.
Carvomenthol 26, 27.
Carvon, Carvomenthol aus — 27.
Carvotanaceton, Carvomenthol aus — 27.
Caryophyllen, Alkohol $C_{16}H_{26}O$ aus Formaldehyd und — 559.
Caryophyllenhydrat 105.
Cederncampher 104.
Cedrenglykol 758.
Cedrol 104.
Cedron 1126.
Cetyl-phenol 559.
— phenyläther 144.
— tolylsulfon 370.
Chaulmoograalkohol 96.
Chavibetol 963.
Chavibetolacetat 966.
Chavicol 571.
Chavicol-äthyläther 572.
— methyläther 571.
Chinäthonsäure 848.
Chinit 741.
Chloracetoxy-methylnaphthalin 666.
— phenanthren 707.
Chloräthoxy-äthylbenzol 476.
— äthylnaphthalin 668.

Chloräthoxy-diacetoxypentanthren 1138.
— methylbenzol 359, 382, 403.
— naphthyläthan 668.
— phenyljodidchlorid 209.
Chloräthyl-phenyläther 142.
— phenylsulfon 298, 305.
— tolylsulfon 417, 421.
Chloral-borneolat 78, 81, 85.
— isoborneolat 88.
— kresolat 396.
— phenylmercaptal 305.
— thymolat 537.
— zimtalkoholat 571.
Chlorameisensäure-benzylester 437.
— bornylester 84.
— carvacrylester 530.
— dimethylphenylester 487.
— methoxyphenylester 776.
— nitrobenzylester 452.
— phenylester 159.
— thymylester 538.
— tolylester 356, 379, 398.
Chloramingrün B 133.
Chlor-amylphenyläther 143.
— anethol 569.
— anetholdibromid 501.
— anetholdichlorid 500.
— anisol 184, 185, 186.
— benzhydrol 680.
Chlorbenzyl-acetat 445.
— alkohol 444.
— hydroxylamin 445.
— mercaptan 466.
— phenol 676.
— rhodanid 466.
Chlorbis-äthoxyphenyläthylen 1026.
— äthylsulfonmethylphenylsulfon 313.
— äthylsulfonphenylsulfonmethan 313.
— dimethoxyphenyläthylen 1175.
— methoxyphenyläthylen 1026.
Chlorbrenzcatechin 783.
Chlorbrenzcatechin-dimethyläther 783.
— methyläther 783.
Chlorbrom-acetoxymethylnaphthalin 666.
— diacetoxymethylnaphthalin 988.
— dioxymethylbenzol 876.
— dioxymethylisopropylbenzol 946.
— dioxymethylnaphthalin 987.
— diphenylsulfid 335.
— hydrochinon 853.
— jodanisol 209.
— kresol 360.
Chlorbrom-methoxyäthylbenzol 472.
— methoxymethylbenzol 360.
— naphthol 651.
— nitrophenol 245.
— oxymethylbenzol 360.
— oxymethylnaphthochinitrol 988.
— oxynaphthalin 651.
— oxytrimethylbenzol 511.
— pseudocumenol 511.
Chlor-butylphenyläther 143.
— chlormethylmethylolcyclobutan 9.
— chlorphenyldihydroanthranol 726.
— crotonsäurenaphthylester 644.
Chlorcyclo-hexanol 7.
— hexantetrol 1151.
— pentanol 5.
Chlordiacetoxy-pentanthren 1021.
— stilben 1024.
Chlordibrom-acetoxymethylbenzol 407.
— kresol 407.
— methoxyacetoxypropylbenzol 922.
— methoxydibenzyl 683.
— methoxyphenylpropan 501.
— methoxypropylbenzol 501.
— oxymethoxypropylbenzol 922.
— oxymethoxytrimethylbenzol 933.
— oxymethylbenzol 407.
— oxytrimethylbenzol 513.
— phenol 203.
— phenylpropionat 203.
— pseudocumenol 513.
— resorcin 821.
Chlordikresoxypropan 395.
Chlordimethoxy-methylbenzol 875, 880.
— phenyljodidchlorid 855.
— tritan 1041, 1042.
Chlordinitro-anisol 259, 260.
— kresol 387.
— methoxymethylbenzol 415.
— methoxyphenylmethan 415.
— oxymethylbenzol 387.
— phenetol 259, 260.
— phenol 259, 260.
— phloroglucindiäthyläther 1106.
— phloroglucintriäthyläther 1106.
— resorcin 829.
— resorcindiäthyläther 829.
Chlordioxy-dimethylbenzol 911, 916.
— diphenyl 992.
— ditan 998.
Chlordioxy-methylbenzol 875, 893, 902.
— methylisopropylbenzol 945.
— naphthalin 975.
— phenyläthylalkohol 1114.
— tetraäthoxydiphenyl 1201.
— tetramethoxydiphenyl 1201.
— tetramethyldiphenyl 1015.
— trimethylbenzol 931.
Chlor-diphenoxypropan 147.
— diphenylsulfid 327.
— diphenylsulfon 330.
— dithioameisensäurephenylester 313.
Chloressigsäure-benzylester 435.
— bornylester 79, 82.
— dimethylphenylester 487.
— menthylester 32.
naphthylester 608.
— phenylester 153.
— santalylester 557.
— tolylester 355, 379, 397.
Chlor-guajacol 783.
— hexabromdioxyditan 997.
— hexylphenyläther 144.
— hydrochinon 849.
— hydrocörulignon 1201.
— isobutyloxydiacetoxypentanthren 1138.
— isocrotonsäurenaphthylester 644.
— jodanisol 209.
— jodhydrochinondimethyläther 855.
— jodosohydrochinondimethyläther 855.
— jodphenetol 209.
— kresol 359, 381, 402.
— menthanol 26.
— mesitol 519.
Chlormethoxy-acetylenylbenzol 587.
— äthylbenzol 471.
— methylbenzol 359, 381, 382, 402, 403.
— phenylacetylen 587.
— phenyljodidchlorid 209.
— phenylpropylen 569.
— phenylthioessigsäure 795.
— phenylthioglykolsäure 795.
— propenylbenzol 569.
— stilben 693.
— tritan 712, 713.
Chlormethyl-anisylcarbinol 927.
— cyclohexanol 13, 14.
— dibromacetoxydimethylphenyläther 917.
— dioxyphenylcarbinol 1114.
— menthyläther 32, vgl. 1285.
— methoäthylcyclohexanol 26.
— methylolcyclobutan 9.

Chlormethyl-naphthochinitrol 665.
— naphthol 665.
— naphthylacetat 666.
— phenylsulfon 304.
— phenylsulfoxydessigsäure 372.
— tolylsulfon 420.
Chlornaphthol 611, 612, 648, 649, 664.
Chlornaphthyl-mercaptan 625.
— phosphorsäure 649.
Chlornitro-acetoxymethylbenzol 413.
— anisol 238, 239, 240.
— benzylalkohol 452.
— dioxymethylbenzol 877.
— kresol 366, 367, 413.
— methoxymethylbenzol 413.
— oxymethylbenzol 366, 367, 413.
— oxymethylisopropylbenzol 542.
— phenetol 238, 239, 240.
— phenol 238, 239, 240.
— phenoxyaceton 239.
Chlornitrophenyl-acetat 238, 239, 240.
— acetonyläther 239.
— benzyläther 433.
— chlorbenzyläther 444.
— chlordinitrophenylsulfon 344.
— mercaptan 341.
Chlornitroresorcin 825.
Chlornitroresorcin-diäthyläther 825.
— dimethyläther 825.
— methyläther 825.
Chlor-nitrosomenthanol, Acetat — 26.
— nitrothiophenol 341.
— nitrothymol 542.
— oxophenanthrendihydrid 707.
Chloroxy-benzhydrol 998.
— benzylalkohol 893, 902.
— benzylchlorid 428.
— benzylpropan 523.
— butylbenzol 522.
— chlorphenylanthracendihydrid 726.
— dimethylbenzol 488.
— dioxyphenylpropan 1120.
— diphenyläthan 685.
— diphenylpropan 688.
— ditan 676, 680.
— hydrinden 574.
— hydrochinontriacetat 1089.
— isobutylbenzol 523.
— isopropylbenzol 506, 507.
Chloroxymethoxy-phenylpropan 927.
— propylbenzol 927.
Chloroxymethyl-benzol 359, 381, 402.
— diphenylpropan 689.
— ditolylpropan 691.
— isopropylbenzol 539, 544.
— naphthalin 665.
Chloroxy-naphthalin 611, 612, 648, 649.
— naphthalintetrahydrid 580.
— phenanthren 707.
— phenoxycrotonsäure 167.
— phenoxypropan 147.
— phenylbutan 522.
— phenylpropan 499, 502, 507; s. auch Chloroxyisopropylbenzol.
— propylbenzol 499, 502, 503.
— styrol 560.
— tetramethylbenzol 546.
— trimethylbenzol 519.
— tritan 717, 718.
— vinylbenzol 560.
Chlor-phenanthrol 707.
— phenetol 184, 185, 187.
— phenol 183, 185, 186.
Chlorphenoxy-acrylsäure 166.
— essigsäure 187.
— formylacrylsäure 170.
— kresoxypropan 395.
— maleinsäure 169.
Chlorphenyl-acetat 185, 187.
— acetylsulfid 326, 327.
— ätherglykolsäure 187.
— benzyläther 432.
— benzylsulfid 454.
— bischlorphenylcarbinol 718.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 330.
— cystein 329.
— dichlorphenylcarbonat 189.
— mercaptan 326.
— mercaptursäure 329.
— methoxyphenyläthylen 694, 695, 696.
— phosphat 188.
— phosphorsäure 188.
— rhodanid 328.
— selenmercaptan 346.
Chlorphenylsulfon-acetamidoxim 328.
— acetamidoximbenzyläther 443.
— acetaminopropionsäure 329.
— acetaminopropionsäureäthylester 329.
— äthenylamidoxim 328.
— äthylalkohol 327.
— aminopropionsäure 329.
— benzyloximinoessigsäurenitril 442.
— cyanformaldoxim 328.
— cyanformaldoximbenzyläther 442.
Chlorphenylsulfon-cyanheptan 329.
— cyanpentan 328.
— diäthylessigsäurenitril 328.
— dibromessigsäurenitril 328.
— diisopropylessigsäurenitril 329.
— dimethylcyanpentan 329.
— dipropylessigsäurenitril 329.
— essigsäure 328.
Chlorphenylsulfonessigsäureäthylester 328.
— amid 328.
— nitril 328.
Chlorphenylsulfonoximinoessigsäure-amid 328.
— nitril 328.
Chlorphenylsulfon-thioessigsäureamid 328.
— ureidopropionsäure 329.
Chlorphenylthio-acetaminopropionsäure 329.
— aminopropionsäure 329.
— essigsäure 319, 326, 328.
— glykolsäure 319, 326, 328.
Chlor-propionsäurephenylester 154.
— propylenglykolphenyläther 147.
— propylphenyläther 142.
— propyltolyläther 393.
— pyrogallol 1084.
— pyrogalloltrimethyläther 1084.
— resorcin 819.
— resorcindimethyläther 820.
— saligenin 893.
— selenophenol 346.
— sulfobenzid 330.
Chlortetraäthoxydiacetoxydiphenyl 1201.
Chlortetrabrom-acetoxymethylbenzol 410.
— dioxytritan 1043.
— kresol 410.
— oxymethoxypropylbenzol 923.
— oxymethylbenzol 410.
Chlortetra-hydronaphthol 580.
— nitrophenol 293.
Chlorthio-essigsäuretolylester 421.
— naphthol 625.
— phenol 326.
Chlor-thymol 539.
— tolylsulfonessigsäurechloramid 424.
Chlortribrom-hydrochinon 854.
— kresol 383.
— methoxyacetoxypropylbenzol 923.
— nitrophenol 248.
— oxymethylbenzol 383.

Chlortrimethoxytritan 1143.
Chlortrimethyl-bicyclohepta-nol 92.
— brenzcatechin 931.
Chlortrimethylenglykol-diphenyläther 147.
— ditolyläther 395.
— phenyltolyläther 395.
Chlortrimethylhydrochinon 931.
Chlortrinitro-anisol 292.
— oxynaphthalin 664.
— phenetol 292.
— phenol 292.
Chlortrioxy-äthylbenzol 1114.
— dimethylbenzol 1117.
— propylbenzol 1120.
Chlor-trisphenylsulfonmethan 313.
— tritanol 717, 718.
— tritylperchlorat 718.
— veratrol 783.
— xylenol 488.
Chrysanthranol, Triacetat 1140.
Chrysazol 1033.
Chryso-fluorenalkohol 711.
— hydrochinon 1049.
Cinnamenyl- s. Styryl-
Cinnamyl-formiat 571.
— thioessigsäure 571.
Citraconsäurebornylester 80, 84.
Citren 56.
Citronellal, Isopulegol aus — 65.
Citronensäure-menthylester 39.
— triphenylester 170.
Cloven, Alkohol $C_{16}H_{26}O$ aus Formaldehyd und — 559.
Cocosit 1198.
Cörulignol 920.
Condurit 1153.
Coniferylalkohol 1131.
Coryfin 37.
Crotonsäure-bornylester 83.
— menthylester 34.
Cubebencampher 104.
Cuminalkohol 543.
Cuminyl-acetat 544.
— alkohol 543.
Cyanessigsäurementhylester 35.
Cyclo-alkanole 4.
— butanol 4.
Cyclobutyl-carbinol 5.
— phenylcarbinol 582.
— propylalkohol 16.
Cyclo-citrylidenbutylalkohol 103.
— geraniol 66.
— heptanol 10.
Cycloheptenols, Äthyläther und Acetat des — 49.
Cycloheptyl- s. Suberyl-.
Cyclohexandiol 739, 740, 741.
— hexanhexole 1192.
— hexanol 5.
— hexanpentol 1186, 1188.
— hexantetrol 1151.
— hexanthiol 8.
— hexantriol 1068.
— hexenol 48, 49.
— hexentetrol 1153.
Cyclohexyl-acetat 7.
— äthylalkohol 17.
— carbinol 14.
— cyclohexanol 94.
— diphenylcarbinol 701.
— formiat 6.
— mercaptan 8.
— phenol 583.
— phenyläther 145.
— phenylcarbinol 584.
Cyclo-pentandiol 739.
— pentanol 5.
— pentenol, Acetat 48.
— pentylcarbinol 9.
— propylcarbinol 4.
Cymophenol 527.
Cypressencampher 104.

D.

Dambonit 1196.
Dambose 1194.
Deca- s. Deka-.
Decandithioldiphenyläther 303.
Dehydro-bisoxynaphthyl-sulfid 976.
— camphylcarbinol 102.
— dieugenol 1178.
— dieugenoldiacetat 1178.
— diisoeugenol 1177.
— diisoeugenoldiacetat 1178.
— diisoeugenoldimethyläther 1177.
— menthylcarbinol 92.
Deka-äthyldiphenylsulfon 558.
— hydronaphthol 67.
— methyldiphenylsulfon 551.
— methylenbisphenylsulfid 303.
— methylenglykoldiphenyl-äther 149.
— naphthenalkohol 45, 46.
— naphthylen 46.
Desoxy-benzoinpinakon 1059.
— phoronpinakon 1021.
Di- s. auch Bi- und Bis-.
Diacet- s. auch Diacetyl-.
Diacetoxy-äthylbenzol 907.
— allylbenzol 966.
Diacetoxy-anthracen 1033.
— anthracendihydrid 1027.
— bisäthylthiobenzol 1157.
— bisbenzylthiobenzol 1157.
— bisbenzylthiomethylbenzol 1159.
— bisisoamylthiobenzol 1157.
— bisnitrophenyläthan 1006.
— bisphenylthiobenzol 1155, 1157.
— bisphenylthiomethylben-zol 1159.
— dimethyläthoxyphenyl-propan 1128, 1129.
— dimethylbenzol 913.
— dimethylmethoxyphenyl-propan 1128.
— diphenyläthan 1009.
— diphenyldisulfid 864.
— diphenylpropan 1011.
— diphenylsulfid 794, 862.
— diphenylsulfon 794, 862.
— diphenylsulfoxyd 862.
— methylbenzol 880, 887, 896, 898.
— naphthalin 975, 978, 979, 981, 982, 984, 987.
— phenanthren 1035.
— phenoxydiacetoxynaph-thalin 1133.
— phenylnaphthalin 1040.
— propenylbenzol 958.
— stilben 1023.
— stilbendibromid 1001.
— stilbendichlorid 1000.
— tetramethylbenzol 947.
— trisphenylthiobenzol 1189.
— tritanol 1145.
Diacetyl-bisdibenzylmercap-tol 458.
— mesoweinsäuredimenthyl-ester 39.
— oximbenzyläther 441.
— resorcinoxalein 811.
— rubbadin 175.
— weinsäuredimenthylester 39.
Diäthoxy-äthylbenzol 902.
— benzhydrol 141.
— benzol 771, 814, 844.
— bismethoxyphenylanthra-cendihydrid 1185.
— dimethylbenzol 913.
— dinaphthostilben 1055.
Diäthoxydiphenyl-diselenid 869.
— disulfid 795, 834, 864.
— disulfon 864.
— ditellurpentasulfid 870.
— ditellurtrisulfid 870.
— selenid 871.
— selenoxydhydrat 871.
— sulfid 860.

Diäthoxydiphenyl-sulfon 861.
— sulfoxyd 861.
— tellurid 870
— telluroxydhydrat 870.
Diäthoxy-methylbenzol 880, 887
— naphthalin 981, 983, 984, 987.
— phenoxyfumarsäurediäthylester 1104.
— phenylthioäthan 306.
— stilben 1023
— stilbendibromid 1001.
— tolantetrachlorid 1000.
— tritan 1045
Diäthyl-acetessigsäurementhylester 40
— äthylenglykolphenyläther 148
Diäthylaminoessigsäure-bornylester 81.
— bornylesterhydroxymethylat 81.
— menthylester 41.
— menthylesterhydroxymethylat 41.
— methoxymethylphenylester 880
— methoxyphenylester 781.
— phenylester 174
— tolylester 358, 381, 400.
Diäthylbenzyl-carbinol 552.
— hydroxylamin 440.
— sulfinhydroxyd 454.
— sulfoniumhydroxyd 454.
Diäthyl-bernsteinsäurediphenylester 156
— campholenol 95.
Diäthylcarbamidsäure-methoxyphenylester 777.
— nitrophenylester 233.
— phenylester 159.
— tolylester 356.
Diäthylcyanmethyl-bromphenylsulfon 332
— chlorphenylsulfon 328.
— phenylsulfon 317.
Diäthylcyclo-butylcarbinol 24.
— hexanol 44.
— hexylcarbinol 46.
— propylcarbinol 19, 20.
Diäthyl-dicyclobutyläthylenglykol 757.
— diphenyläthylenglykol 1017.
— diphenylsulfon 475.
— glycinmenthylester 41.
— glycinphenylester 174.
— glycintolylester 358, 381, 400
— methoxymethoxyphenylcarbinol 949.
Diäthyl-methoxyphenylcarbinol 948
— naphthylphosphat 611, 647.
— oxymethylphenylcarbinol 950
— oxyphenylcarbinol 948.
— phenol 545
— phenyläthylenglykol 950.
— phenylcarbinol 548.
— phenylmercaptan 545.
— phenylphosphat 178.
— pyrogalloldiäthyläther 1079
— thetinhydrobromidmenthylester 38
— trichlormethylnaphthylphosphat 667.
Diamantschwarz 980.
Diamingelb N 133.
Diamingrün B 133.
Diaminscharlach B 133.
Diamyl-brenzcatechin 951.
— hydrochinon 952.
— pyrogallol 1129.
— resorcin 951.
Dianethol 568.
Dianisalacetons, Ketochlorid des — 1038
Dianisidinblau 639.
Dianisol 989, 991.
Dianisyldisulfid 901.
Dianthranol, Derivate 1066.
Diasaron 1130
Dibenzhydryl-äther 679.
— diphenylsulfon 713.
— disulfid 681.
— hydrochinon 1067.
Dibenzyl-äther 434.
— äthylenglykol 1013.
— carbinol 686.
— carbonat 437.
— diselenid 470.
— disulfid 465, 466.
— disulfoxyd 466.
— hyponitrit 439.
— malonat 436.
— oxalat 436.
— phosphorsäure 439.
— selenid 470.
— succinat 436.
— sulfid 455.
— sulfon 456.
— sulfoxyd 456.
— thymol 724.
Diborneol 954.
Dibornyl-carbonat 80, 84.
— disulfid 91.
— fumarat 80, 83.
— racemat 85.
— succinat 79, 83, 86.
Dibrenzcatechin 1164; s. auch 1165.
Dibromacetoxy-benzhydrylacetat 999.
— benzylalkohol 899.
— dibenzyl 682.
— dimethylbenzylalkohol 935, 941.
— dimethylbenzyldibromdimethylacetoxymethylphenyläther 937.
— dimethylbenzylnitrat 938, 942.
— dimethylbenzylrhodanid 939.
— isobutyryloxydimethylbenzol 917.
— isobutyryloxytrimethylbenzol 937.
— methoxyacetoxydimethylbenzol 916.
— methoxyisobutyryloxydimethylbenzol 917.
— methylbenzol 361, 383, 407.
— methylisopropylbenzol 541.
— methylnaphthalin 667.
— phenylnitromethan 368.
— rhodantrimethylbenzol 939.
— stilben 693.
— tetramethylbenzol 546.
— tribromacetoxyphenylpropan 930.
— trimethylbenzol 512, 519.
— tritan 713.
— tritanol 1045.
Dibromäthoxy-acetoxytrimethylbenzol 936, 941.
— anthracen 704.
— cyclohexan 7.
— isobutyryloxytrimethylbenzol 937.
— trimethylbenzol 512.
— tritan 713.
Dibrom-anethol 570.
— anetholdibromid 501, 502.
— anisol 202, 203.
— benzhydrol 680.
— benzhydrylacetat 681.
— benzyloxytrimethylbenzol 512.
— benzylphenol 677.
— bernsteinsäuredibenzylester 437.
— bisacetoxyphenyläthan 1001.
— bisäthoxynaphthyläthan, Tetrabromid und Tetrajodid 1054.
— bisäthoxyphenyläthan 1001.
Dibrombisdibrom-acetoxyphenyläthan 1002.
— methoxyphenyläthan 1002.

Dibrombisdibromoxyphenyl-äthan 1002.
Dibrombis-dichloroxyphenyl-äthan 1002.
— methoxyphenyläthan 999, 1001.
— oxyphenyläthan 1001.
— trimethoxyphenylhexan 1204.
Dibrombrenzcatechin 785.
Dibrombrenzcatechin-dimethyläther 785.
— essigsäure 785.
Dibrombrom-methoxyacetoxydimethylbenzol 917.
— methoxyisobutyryloxydimethylbenzol 917.
— methoxyphenylpropylen 565.
— phenylsulfonessigsäurenitril 331.
Dibrom-carboxymethoxydibenzyl 683.
— carvacrol 531.
— chlormethoxyacetoxydimethylbenzol 917.
— chlorphenylmethoxyphenyläthan 683.
— chlorphenylsulfonessigsäurenitril 328.
— cyclohexantetrol 1151.
— cyclopentandiol 739.
Dibromdiacetoxy-äthylbenzol 904.
— dibenzyl 1001.
— dimethylbenzol 917.
— diphenylfulventetrahydrid 1039.
— ditan 999.
— methylbenzol 894, 899.
— methylisopropylbenzol 946.
— naphthalin 980.
— tetramethyldibenzyläther 933.
— trimethylbenzol 931, 932, 937, 940, 942.
Dibromdiäthoxy-anthracen 1032.
— dibenzyl 1001.
— diphenylsulfon 864.
— ditan 994.
— methylbenzol 888.
— stilben 1025.
— tritan 1045.
Dibromdibenzyl-disulfid 467.
— sulfid 467.
— sulfon 467.
Dibrom-dibrommethoxyphenylpropylen 565.
— dibromoxyphenyläthylalkohol 905.
— diisoamyloxydiphenylsulfon 864.
Dibromdimethoxy-acetoxyphenanthren 1142.
— acetoxypropylbenzol 1120.
— äthoxypropylbenzol 1122.
— äthylbenzol 902.
— allylbenzol 968.
— anthracen 1032.
— dibenzyl 999, 1001.
— diphenylsulfon 864.
— ditan 994.
— methylbenzol 888.
— methylphenanthrendihydrid 1028.
— phenanthren 1034, 1035.
— propylbenzol 921, 927.
— stilben 1025.
— trimethylbenzol 934.
— tritan 1045.
Dibromdimethyl-acetoxymethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 937.
— äthoxymethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936, 941.
— äthoxymethylphenyldibromisobutyryloxydimethylbenzyläther 937, 942.
— brommethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936, 941.
— brommethylphenyldibromisobutyryloxydimethylbenzyläther 937.
— diphenyläther 382.
— diphenyldisulfid 389.
— isoamyloxymethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936, 942.
— jodmethylphenylacetat 521.
— jodmethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936.
— methoxymethylphenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936, 941.
Dibromdinaphthol 1053.
Dibromdinitro-äthoxyäthylbenzol 478.
— dioxydiphenylsulfon 866.
— dioxyditan 998.
— dioxytritan 1043.
— diphenyldisulfid 342.
— diphenylsulfid 342.
— diphenylsulfoxyd 342.
— methoxyäthylbenzol 478.
— methoxydiphenylbutan 689.
— phenol 262.
Dibromdioxyäthoxymethylbenzol 1111.
Dibromdioxy-äthylbenzol 904.
— dibenzyl 1001.
— dimethylbenzol 916, 918.
— dimethyldiisopropyldicyclohexyl 757.
— dimethyldiphenyl 1010.
— dimethyldiphenylmethan 1012, 1013
— dimethyltriphenylmethan 1048.
— diphenyl 989.
— diphenylsulfid 871.
— ditan 998.
— methoxymethylbenzol 1111.
— methoxypropylbenzol 1121.
— methylbenzol 873, 876, 894, 899
— methyldiphenylmethan 1009.
— methylpropylbenzol 944.
— naphthalin 976, 980, 983, 984.
— tetramethoxydiphenyl 1201.
— tetramethyldibenzyläther 933.
— tetramethyldibenzylsulfid 938.
— tetramethyldiphenylmethan 1016.
— trimethylbenzol 931, 932, 934, 940
— trimethyldiphenylmethan 1014.
— tritan 1045.
Dibromdiphenoxyäthan 154.
Dibromdiphenyl-äther 200.
— diselenid 347.
— disulfid 334.
— selenid 347.
— sulfid 331.
— sulfon 331.
Dibrom-dipseudocumenol 1018.
— diresorcin 1163.
— dithiohydrochinondimethyläther 869.
— dithymol 1020.
— divanillyldisulfid 1113.
— eugenol 968.
Dibromeugenol-acetat 968.
— äthyläther 968.
— dibromid 923.
— methyläther 968.
— methylätherdibromid 923.
Dibrom-guajacol 785.
— hexamethoxydiphenyl 1201.
Dibromhydrochinon 853.
Dibromhydrochinondiisobutyläther 854.

Di- siehe auch Bis-

Dibromhydrochinon-dimethyläther 854.
— methyläthyläther 854.
Dibrom-hydrocörulignon 1201.
— isoeugenol 959.
Dibromisoeugenol-acetat 959, 960.
— äthyläther 959.
— äthylätherdibromid 923.
— dibromid 923.
Dibromjod-acetoxymethylbenzol 364, 411.
— acetoxytrimethylbenzol 521.
— kresol 411.
— oxymethylbenzol 411.
— oxytrimethylbenzol 516.
— phenylsulfonessigsäurenitril 335.
— pseudocumenol 516.
Dibrom-kresol 360, 361, 406.
— kresorcin 873.
— menthadienon 541.
— menthandiol 748.
— menthanol 26, 43.
— mesitol 519.
Dibrommethoxyacetoxy-allylbenzol 968.
— ditan 999.
— propenylbenzol 959.
— propylbenzol 921.
— trimethylbenzol 932, 935, 941.
Dibrommethoxyäthoxy-acetoxymethylbenzol 1112.
— allylbenzol 968.
— phenylpropylen 960.
— propenylbenzol 959, 960.
— propylbenzol 921, 927.
— trimethylbenzol 935.
Dibrommethoxy-äthylbenzol 473.
— benzyloxypropylbenzol 921.
— cyclohexan 7.
— diacetoxypropylbenzol 1120, 1122.
Dibrommethoxydimethylbenzyl-alkohol 934.
— mercaptan 938.
— rhodanid 938.
Dibrommethoxy-methylisopropylbenzol 541.
— phenanthren 706.
Dibrommethoxyphenyl-propan 500, 501.
— propin 588.
— propylen 570.
Dibrommethoxy-propenylbenzol 565, 570.
— propinylbenzol 588.
— propylbenzol 500, 501.
Dibrommethoxy-propyloxypropylbenzol 921.
— rhodantrimethylbenzol 938.
— styrol 561.
— sulfhydryltrimethylbenzol 938.
— trimethylbenzol 512.
— vinylbenzol 561.
Dibrommethyl-bromphenylsulfon 331.
— chinitrol 407.
— chlorphenylsulfon 327.
— dibromoxyphenylcarbinol 905.
— methoäthylbicyclononandiol 756.
— methoäthylcyclohexanol 26.
— methoäthylolcyclohexan 43.
— methoäthylolcyclohexanol 748.
— naphthochinitrol 667.
— naphthol 667.
— naphthylacetat 667.
— naphthylsulfon 661.
— phenylsulfon 309.
Dibrommethyltetrabromoxyphenyl-carbinacetat 906.
— carbinol 906.
Dibrommethyltolylsulfon 421.
Dibrommethyltribromoxyphenyl-carbinacetat 905.
— carbinol 905.
Dibromnaphthol 614, 652.
Dibromnaphthylsulfon-aceton 660.
— buttersäure 624, 662.
— essigsäurebromamid 661.
— isobuttersäure 624, 663.
Dibromnitro-acetoxymethylbenzol 368.
— acetoxytrimethylbenzol 517.
— äthoxyphenanthren 706.
— anisol 246, 247.
— brenzcatechindimethyläther 790.
— dioxymethylbenzol 877, 890.
— kresol 368, 386, 414.
— mesitol 521.
— methoxyäthylbenzol 475, 477.
— naphthol 655.
— orcin 890.
Dibromnitrooxy-äthylbenzol 474.
— dimethylbenzol 491.
— hydrochinon 1091.
— methylbenzol 368, 386, 414.
Dibromnitrooxy-naphthalin 655.
— trimethylbenzol 517, 521.
Dibromnitro-phenetol 246, 247.
— phenol 245, 246, 247, 248.
Dibromnitrophenyl-acetat 246, 247.
— benzyläther 433.
— propionat 248.
Dibromnitro-pseudocumenol 517.
— pseudocumylacetat 517.
— resorcin 826.
— resorcinäthyläther 826.
— resorcindimethyläther 826.
— veratrol 790.
— xylenol 491.
Dibromorcin 918.
Dibromorcin-diäthyläther 888.
— dimethyläther 888.
— methyläther 888.
Dibromorthoessigsäurephenylesterdibromid 154.
Dibromoxyacetoxy-dimethylbenzol 916.
— ditan 999.
— methylbenzol 894, 899.
— trimethylbenzol 931, 932, 935, 939, 940, 941.
— tritan 1045.
Dibromoxyäthoxy-äthylbenzol 904.
— methylbenzol 899.
— trimethylbenzol 932, 934, 940.
Dibromoxy-benzhydrol 998.
— benzhydrylacetat 999.
Dibromoxybenzyl-acetat 894, 899.
— alkohol 894, 899.
— bromid 361, 408.
— jodid 411.
— rhodanid 896, 901.
Dibromoxy-butylbenzol 525.
— dibenzyl 683.
Dibromoxydimethoxy-methylbenzol 1111, 1112.
— propylbenzol 1120, 1121.
— trimethylbenzol 1125, 1127.
Dibromoxydimethylbenzol 482, 485, 489, 496, 499.
Dibromoxydimethylbenzyl-acetat 931, 932, 935, 939, 940, 941.
— alkohol 931, 932, 934, 940.
— formiat 935.
— isobutyrat 937.
— rhodanid 938.
Dibromoxy-dimethylphenylnitromethan 517, 521.
— ditan 677, 680.

Di- siehe auch Bis-

Dibromoxy-formyloxytrimethylbenzol 935.
— isoamyloxytrimethylbenzol 935.
Dibromoxyisobutyryloxy-dimethylbenzol 917.
— trimethylbenzol 937.
Dibromoxyisopropylbenzol 505.
Dibromoxymethoxy-acetoxypropylbenzol 1121.
— äthoxymethylbenzol 1111, 1112.
— äthoxypropylbenzol 1121, 1122.
— äthylbenzol 904.
— allylbenzol 968.
— ditan 999.
— methylbenzol 894, 895.
— propenylbenzol 959.
— propylbenzol 921, 922.
— trimethylbenzol 931, 932, 934, 939, 940.
Dibromoxymethyl-benzol 360, 361, 406.
— isopropylbenzol 531, 541.
— naphthalin 667.
Dibromoxy-naphthalin 614, 652.
— phenoxyessigsäure 785.
Dibromoxyphenyl-äthylalkohol 904.
— mercaptan 864.
— nitromethan 368.
— propan 504; s. auch Dibromoxyisopropylbenzol und Dibromoxypropylbenzol.
Dibromoxy-propylbenzol 502, 504.
— pseudocumylalkohol 932, 934.
— rhodanmethylbenzol 896, 901.
— rhodantrimethylbenzol 938.
— stilben 693.
— styrol 562.
— sulfhydrylbenzol 864.
— tetrabromoxyphenylpropan 930.
— tetramethylbenzol 546.
— trimethylbenzol 511, 512, 518, 519.
— tritan 713, 719.
— tritanol 1045.
— tritylbromid 713.
— vinylbenzol 562.
Dibrom-phenetol 202, 203.
— phenol 202, 203.
— phenoxyäthylen 144, 150.
Dibromphenylacetoxyphenyläthan 682, 684.
Dibromphenyl-benzyläther 432.
— brombenzyläther 446.
— carboxymethoxyphenyläthan 683.
— dibromoxyphenyläthan 683.
— oxyphenyläthan 683.
— propionat 202.
— sulfonaceton 307.
— sulfonessigsäurenitril 311.
Dibrom-phloroglucintrimethyläther 1104.
— propionsäurebornylester 82.
Dibrompropyl-dimethylphenylsulfon 491.
— naphthylsulfon 622, 658.
— phenylsulfon 298.
— tolylsulfon 370, 418.
Dibrom-pseudocumenol 511, 512.
— pseudocumylacetat 512.
— purpurogallin 1077.
— pyrogallol 1085.
— resorcin 821.
Dibromresorcin-diäthyläther 821.
— dimethyläther 821.
Dibromrufol-diäthyläther 1032.
— dimethyläther 1032.
Dibrom-saligenin 894.
— saligenindiacetat 894.
— sulfobenzid 331.
Dibromtetraacetoxy-dibenzyl 1167.
— methylnaphthalin 1135, 1163.
Dibromtetrabromoxyphenyläthylalkohol 906.
— propylen 574.
Dibromtetramethoxy-benzol 1155.
— diacetoxydiphenyl 1201.
— stilben 1175.
Dibrom-tetraoxydiphenyl 1163.
— thiohydrochinon 864.
— thiohydrochinondiacetat 865.
— thymol 541.
— thymylacetat 541.
Dibromtriacetoxymethyl-benzol 1112.
— naphthalin 1135.
Dibromtribromoxyphenyläthylalkohol 905.
— propylen 574.
Dibromtrimethoxy-phenanthren 1141.
— propylbenzol 1119, 1120.
Dibromtrimethyl-chinitrol 511, 519.
— phenylacetat 519.
— phenyldibromacetoxydimethylbenzyläther 936.
Dibromtrinitro-anisol 292.
— phenol 292.
Dibromtrioxy-äthylbenzol 1114.
— methylbenzol 1111.
— trimethylbenzol 1124.
Dibrom-tritanol 719.
— veratrol 785.
— vinylphenyläther 144, 150.
— xylenol 482, 485, 489, 496, 499.
Dibutyl-brenzcatechin 951.
— oxydimethylbenzol 913.
— pyrogallol 1129.
— resorcin 951.
Dibutyryloxymethylbenzol 887.
Dicampherpinakon 973.
Dicarvacrol 1020.
Dicarvacryl-carbonat 530.
— disulfid 532.
Dicarvelol 953.
Dicarvelolbishydrobromid 757.
Dichlor-acetaldehydäthylphenylacetal 150.
— acetoxymethylbenzol 404.
— acetoxymethylnaphthalin 666.
— äthoxymethylbenzol 404.
— äthylidenäthylphenyläther 150.
— äthylidendiveratrol 1172.
— anisol 189, 190.
— benzhydrol 680.
— benzpinakon 1058.
— benzylalkohol 445.
— bisacetoxyphenyläthan 1000.
Dichlorbisäthoxyphenyläthan 1006.
— äthylen 1026.
Dichlorbis-dichloroxyphenyläthan 1000.
— dimethoxyphenyläthan 1172.
Dichlorbismethoxyphenyläthan 1006.
— äthylen 1026.
— pentadien 1038.
— propylen 1027.
Dichlor-bisoxyphenyläthan 1000.
— brenzcatechin 783.
Dichlorbrenzcatechin-dimethyläther 783.
— methyläther 783.
Dichlorbromhydrochinon 853.

Di- siehe auch Bis-

Dichlorbrom-nitrophenylpropionat 245.
— phenol 201, 202.
— phenylpropionat 201.
— resorcin 821.
Dichlordiacetoxy-dibenzyl 1000.
— naphthalin 980.
Dichlor-diäthoxydiacetoxybenzol 1157.
— dianisalpropan 1038.
Dichlordibenzyl-disulfid 466.
— disulfoxyd 467.
— sulfid 466.
— sulfon 466.
Dichlordibrom-acetoxymethylbenzol 407.
— bisdichloroxyphenyläthan 1002.
— dioxymethylbenzol 899.
— diresorcin 1163.
— hydrochinon 854.
— kresol 407.
— methyläthylcyclohexadiendiol 758.
— methylchinitrol 407.
Dichlordibromoxy-benzylalkohol 899.
— benzylbromid 409.
— methoxymethylbenzol 899.
— methylbenzol 407.
Dichlordibromtetraoxydiphenyl 1163.
Dichlordijodhydrochinondimethyläther 856.
Dichlordimethoxy-diäthoxybenzol 1156.
— ditan 994.
— phenyljodidchlorid 856.
Dichlordimethyläthylcyclohexadienol 98.
Dichlordinitroanisol 260.
Dichlordinitrodiphenyl-disulfid 341.
— sulfid 341.
— sulfon 341.
Dichlordinitro-phenol 261.
— sulfobenzid 341.
Dichlordioxy-diäthoxybenzol 1155, 1156.
— dibenzyl 1000, 1006.
— dibenzyloxybenzol 1157.
— diisoamyloxybenzol 1156.
— dimethoxybenzol 1155, 1156.
— dimethylbenzol 908, 911, 912, 916, 918.
— diphenoxybenzol 1156.
— diphenyl 992.
— disulfhydrylbenzol 1155.
— ditan 998.
— methylbenzol 872, 875, 893.
Dichlordioxy-naphthalin 975, 978, 979, 983, 984, 987.
— naphthalintetrahydrid 971, 972.
— phenylenbisthioschwefelsäure 1155.
— phenylmercaptan 1092.
— phenylthioschwefelsäure 1092.
— sulfhydrylbenzol 1092.
— tetramethoxydiphenyl 1201.
Dichlordiphenyl-diselenid 347.
— disulfid 326, 330.
— disulfoxyd 330.
— selenid 346.
— sulfid 327.
— sulfon 301, 327.
Dichlor-disulfhydrylhydrochinon 1155.
— dithymol 1020.
Dichloressigsäure-benzylester 435.
— bornylester 82.
— menthylester 33.
— phenylester 153.
Dichlor-guajacol 783.
— hexamethoxydiphenyl 1201.
— hydrochinon 849, 850.
Dichlorhydrochinon-bisthiosulfonsäure 1155.
— diisobutyläther 850.
— dimethyläther 850.
— thiosulfonsäure 1092.
Dichlor-hydrocörulignon 1201.
— jodhydrochinondimethyläther 855.
— jodosohydrochinondimethyläther 856.
— kresol 359, 382, 403, 428.
— kresorcin 872.
— menthandiol 748.
Dichlormethoxy-acetoxyäthylbenzol 903.
— ditan 677.
— methylbenzol 359, 360, 403, 404.
— phenylpropan 500.
— propylbenzol 500.
— styrol 561.
— vinylbenzol 561.
Dichlormethyl-chinitrol 403.
— methoäthylolcyclohexanol 748.
— methoxyphenylcarbinacetat 903.
— methylolcyclobutan 9.
— naphthochinitrol 666.
— naphthol 666.
— naphthylacetat 666.
— phenylsulfon 309.
— tolylsulfon 421.
Dichlor-naphthol 612, 613, 649, 650.
— naphthydrenglykol 971.
Dichlornitro-anisol 240, 241.
— brenzcatechindimethyläther 790.
— phenetol 241, 242.
— phenol 241.
— phenylacetat 241.
— veratrol 790.
Dichlororcin 918.
Dichloroxy-äthoxymethylbenzol 898.
— benzhydrol 998.
— benzylalkohol 893.
— ditan 680.
— isobutylbenzol 523.
— isopropylbenzol 507.
— methylbenzol 359, 382, 403; s. auch Dichlorkresol.
— methylisopropylbenzol 540.
— methylnaphthalin 666.
— naphthalin 612, 613, 649, 650.
— phenylmercaptan 864.
— phenylpropan 507.
— sulfhydrylbenzol 864.
— tritan 718.
Dichlor-pentamethylcyclohexadienol 101.
— phenetol 189.
— phenol 189, 190.
Dichlorphenoxy-isobuttersäureäthylester 189.
— propionsäure 189.
— propionsäureäthylester 189.
— propylen 151.
Dichlorphenyl-acetat 189.
— äthermilchsäure 189.
— äthermilchsäureäthylester 189.
— benzyläther 432.
— methoxyphenyläthan 684.
— nitrobenzyläther 451.
— propionat 189.
— sulfonessigsäurechloramid 311.
— thioessigsäure 330.
— thioglykolsäure 330.
— trichlorphenylcarbonat 192, 193.
Dichlorpropenylphenyläther 151.
Dichlorpropyl-dimethylphenylsulfon 491.
— naphthylsulfon 622, 658.
— phenyläther 142.
— phenylsulfon 298.
— tolylsulfon 370, 418.
Dichlor-pyrogallol 1084.
— resorcin 820.
— resorcindimethyläther 820.

Di- siehe auch Bis-

Dichlor-saligenin 893.
— sulfobenzid 327.
— tetraacetoxybenzol 1157.
— tetramethoxydiacetoxydiphenyl 1201.
— tetramethylcyclohexadienol 98.
Dichlortetranitro-diphenylsulfon 344.
— sulfobenzid 344.
Dichlortetraoxy-benzol 1156.
— benzolbiscrotonsäureäthylester 1157.
Dichlor-thiohydrochinon 864.
— thymol 540.
— thymolglykuronsäure 540.
— thymotinsäureglykuronsäureanhydrid 949.
— tolylbutylalkohol 550.
Dichlortribrom-kresol 409.
— oxymethylbenzol 409.
— phenol 206.
Dichlortrimethyl-äthylcyclohexadienol 101.
— cyclohexadienol 96.
Dichlortrinitro-anisol 292.
— diphenylsulfon 344.
— phenol 292.
Dichlor-trioxymethylbenzol 1109, 1111.
— tritanol 718.
— veratrol 783.
Dicinnamyl-äther 571.
— sulfid 571.
Dicuminyläther 544.
Dicyclobutyldiphenyläthylenglykol 1039.
Dicyclohexyl-carbinol 95.
— phenylcarbinol 593.
— sulfon 8.
Difluorenyläther 692.
Diformyloxyäthylbenzol 907.
Dihydro-anthraflavinsäure, Tetraacetat 1177.
— anthranol 697.
— anthrol 696.
— asaron 1119.
— bicycloeksantalol 95.
— campholytalkohol 23.
— camphorylalkohol 23.
— carveol 63, 64 (vgl. 1285).
— carvylxanthogenamid 64.
— chinon 1164.
— cuminalkohol 96, 97.
— dimethylnaphthol 590.
— eucarveol 54.
— fencholenalkohol 44.
— hystazarin, Tetraacetat 1176.
— isoanthraflavinsäure, Tetraacetat 1177.
— isophorol 22.
Dihydro-isophorylglykol 749.
— isothujol 44.
— muconsäuredimenthylester 36.
— naphthol 589.
— oxanthranol 1027.
— pulegenol 23.
— teresantalol 92.
— trinaphthylcarbinol 736.
— umbellulol 68.
Diisoamyl-oxydiphenylsulfon 861.
— oxymethylbenzol 887.
— phenylcarbinol 559.
Diisobornyl-äther 89.
— oxalat 90.
— succinat 90.
Diiso-butylaminoessigsäuremethoxyphenylester 781.
— eugenol 955.
Diisopropyl-cyanmethylchlorphenylsulfon 329.
— diphenylsulfon 506.
— kresol 554.
— oxymethylphenylcarbinol 950.
Dijod-acetoxymethylbenzol 364, 411.
— anisol 210.
— brenzcatechindimethyläther 787.
— dinitrodioxydiphenylsulfon 866.
— dioxymethylbenzol 895.
Dijoddiphenyl-disulfid 336.
— disulfoxyd 336.
— sulfid 335.
— sulfon 336.
Dijod-dithymol 1021.
— fumarsäurediphenylester 156.
— hydrochinon 856.
— hydrochinondimethyläther 856.
— kresol 364, 384, 411.
— methylphenylsulfon 309.
Dijodnitro-anisol 250.
— phenol 250.
— phenylacetat 251.
— resorcin 827.
Dijododiphenylsulfon 337.
Dijodosohydrochinondimethyläther 856.
Dijodosulfobenzid 337.
Dijodoxy-benzylalkohol 895.
— methylbenzol 364, 384, 411.
— pentenylbenzol 581.
— phenylamylen 581.
Dijod-phenetol 210, 211.
— phenol 209, 210, 211.
— phenylacetat 210, 211.
— phenylbenzyläther 433.
Dijod-pikryloxymethylbenzol 364.
— saligenin 895.
— sulfobenzid 336.
— veratrol 787.
Dikresoxy-äthan 353, 354, 377, 395, 396.
— propan 354, 395.
Dikresyläther 353, 377, 394.
Dillöl-Dimethylapionol 1153.
— Dimethyldiacetylapionol 1153.
Dimentholformal 31.
Dimenthyl-bischloracetyltartrat 39.
— carbonat 36.
— diacetylmesotartrat 39.
— diacetyltartrat 39.
— glutarat 35.
— malonat 35.
— oxalat 35.
— succinat 35.
— tartrat 38, 39.
Dimercaptonaphthylsulfonpropan 660.
Dimethopropyl- s. auch (tert.-) Amyl-.
Dimethoxyacetoxy-benzol 1108; s. auch Pyrogalloldimethylätheracetat.
— ditan 1136.
— phenanthren 1140, 1141.
— propylbenzol 1120.
Dimethoxyäthoxy-acetoxytritan 1180.
— methylbenzol 1111.
— propylbenzol 1118, 1119.
— tritan 1144.
Dimethoxy-allylbenzol 963, 968.
— benzalacetophenons, Ketochlorid des 1027.
— benzhydrol 1135, 1136.
— benzhydrylacetat 1136.
— benzol 771, 813, 843.
— benzylalkohol 1113.
— diacetoxyäthylphenanthren 1177.
— dibenzyl 1000.
— dibenzyldisulfid 901.
Dimethoxydimethyl-aminoäthoxyphenanthren 1141.
— aminoäthoxyphenanthrenjodmethylat 1142.
— anthracendihydrid 1029.
— benzol 912.
— diphenyldisulfid 882.
— diphenylsulfoxyd 878, 881.
Dimethoxydioxyäthylphenanthren 1177.
Dimethoxydiphenyl-äther 773.
— disulfid 795, 863.
— ditellurtrisulfid 870.

Di- siehe auch Bis-

Dimethoxydiphenyl-selenid 871.
— selenoxydhydrat 871.
— sulfid 794, 834, 860.
— sulfon 794, 861.
— sulfoxyd 860.
— tellurid 869.
— telluroxydhydrat 870.
Dimethoxy-isopropenylbenzol 969.
— methylbenzol 879, 886, 893, 897.
— methyltriphenylmethan 1047.
— naphthalin 975, 979, 980, 983, 984, 986.
— phenanthren 1035.
Dimethoxyphenanthryl-äthylen-glykol 1177.
— glykoldiacetat 1177.
Dimethoxy-phenyldibenzyl-carbinol 1147.
— phenylenbisjodidchlorid 856.
— phenylsulfontritan 1146.
— propenylbenzol 955, 956, 961, 968.
— propylbenzol 920, 925.
— propyloxypropylbenzol 1119.
— stilben 1022, 1023.
— stilbendibromid 999, 1001.
— styrol 954.
— tolantetrachlorid 1000.
— trimethylbenzol 933.
— tritan 1045.
— tritanol 1144, 1145.
— tritylchlorid 1041, 1042.
Dimethyl-acetessigsäureäthyl-esterdibenzylmercaptol 464.
— acrylsäurementhylester 34.
— äthenylolmethylenbicyclo-hexan, Acetat 551.
— äthylbicycloheptanol 93.
— äthylcarbinphenylsulfon 298.
— äthylenglykolphenyläther 147.
— äthylolcyclopentan 23.
— aminbrenzcatechin 767.
Dimethylamino-äthyldihydro-naphthyläther 589.
— äthylphenyläther 172.
— essigsäuresantalylester 558.
— propylphenyläther 173.
Dimethyl-apionol 1153.
— benzhydrol 688.
— benzpinakon 1060.
Dimethylbenzyl-alkohol 518, 521.
— carbinol 523.
— seleninhydroxyd 469.
Dimethylbenzyl-selenonium-hydroxyd 469.
— sulfinhydroxyd 453.
— sulfoniumhydroxyd 453.
Dimethylbicyclo-heptandiol 751.
— heptanol 52, 53.
— nonandiol 755.
Dimethylbis-dimethylcyclo-pentenyläthylenglykol 952.
— methylcyclopentenyl-äthylenglykol 952.
— oxyphenyläthylenglykol 1174.
— trimethoxyphenyloctylen 1205.
— trimethylcyclopentenyl-äthylenglykol 953.
Dimethyl-borneol 94.
— bornylsulfoniumhydroxyd 91.
— brenzcatechin 908, 911.
— bromnitrooxyphenylsulfo-niumchlorid 866.
— camphandiol 756.
— camphanol 94.
— campholenol 94.
— capronsäurementhylester 34.
— chinit 742.
Dimethylcyclo-butylcarbinol 15.
— heptandiol 742.
— hexandiol 742.
— hexanol 17, 18, 19.
— hexenol 50.
— hexenylcarbinol 50.
— hexylcarbinol 20.
— hexylsulfoniumhydroxyd 8.
— pentanol 15.
— propylcarbinol 10.
Dimethyl-diacetylapionol 1153.
— dibromoxyphenylsulfo-niumhydroxyd 865.
— dichlormethyläthylcyclo-hexadienol 101.
— dichlormethylcyclohexa-dienol 96.
— dihydronaphthol 590.
— dinitrooxyphenylsulfo-niumchlorid 867.
Dimethyldiphenyl-äther 353, 377, 394.
— diselenid 428.
— disulfid 372, 389, 425.
— disulfon 427.
— disulfoxyd 372, 425.
— pentasulfid 372.
— selenid 373, 427.
— selenoxyd 373, 427.
Dimethyldiphenyl-sulfid 371, 388, 418, 419, 484, 491, 497.
— sulfon 371, 419.
— sulfoxyd 419.
— tellurid 373, 428.
— telluriddibromid 373, 428.
— tetrasulfid 372, 427.
— trisulfid 372, 427.
Dimethyl-hexamethyltrityl-carbinol 725.
— hydrochinon 908, 911, 915.
— hydrosorbinsäurementhyl-ester 34.
— isopropylphenyltrimethy-lenglykol 950.
— ketolphenyläther 151.
— methenolbicycloheptan, Acetat 100.
Dimethylmethoäthenylcyclo-hexanol 92.
— hexenol 101.
Dimethylmethoäthyl-bicyclo-hexanol 93.
— cyclohexanol 47.
— cyclopentanol 44.
Dimethylmetho-äthylolcyclo-hexanol 750.
— propenylcyclohexanol 94.
Dimethylmethoxy-methoxy-methylphenylcarbinol 947.
— methoxyphenylcarbinol 929.
— methylphenylcarbinol 946.
— phenylcarbinol 929.
Dimethyl-methylcyclohexyl-carbinol 25, 43.
— methylenbicycloheptanol 99.
Dimethylmethylolbicyclo-heptan 92.
— heptanol 754, 755.
— hepten 99.
Dimethyl-methylolcyclohexa-nol 743.
— naphthochinitrol 669.
— naphthol 668.
Dimethylnaphthyl-acetat 669.
— carbinol 669.
— sulfinhydroxyd 621, 657.
— sulfoniumhydroxyd 621, 657.
Dimethyl-nitrophenyltri-methylenglykol 949.
— orcin 886.
Dimethyloxy-cyclohexylcar-binol 743.
— hydrochinon 1115.
— methylphenylcarbinol 944, 945, 946.
— phenylcarbinol 929.
Dimethylphenäthylcarbinol 548.

Di- *siehe auch* *Bis-*

Dimethylphenol 480, 485, 486, 492 (vgl. 1285), 494.
Dimethylphenoxyacetaldehyd-diäthylacetal 480, 481, 487, 493, 495.
— hydrat 480, 481, 487, 493, 495.
— semicarbazon 480, 481, 487, 495.
Dimethylphenoxy-acetaldoxim 480, 481, 487, 493, 495.
— aceton 481, 487, 495.
Dimethylphenoxyäthyl-acetamid 488.
— amin 172, 488.
— harnstoff 488.
Dimethylphenoxy-buttersäure 481, 488, 495.
— fumarsäure 488.
— isobuttersäure 482, 488, 495.
— isovaleriansäure 482, 488, 496.
— propionsäure 481, 487, 495.
— propylamin 173.
— styrol 563.
— vinylbenzol 563.
Dimethylphenyl-äthylenglykol 943.
— äthylenglykolmethyläther 943.
— allylcarbinol 583.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 492.
— carbinol 506.
— cyclohexenol 591.
— mercaptan 491, 493, 497.
— naphthylsulfid 622, 623, 659.
— oxybenzylcyclohexenol 1039.
— sulfinhydroxyd 297.
— sulfonäthylalkohol 498.
— sulfonessigsäure 492, 498.
— sulfoniumhydroxyd 297.
— sulfonthioessigsäureamid 492.
— trimethylenglykol 949.
— trimethylphenylcarbinol 691.
Dimethyl-phloroglucin 1116.
— phloroglucindicarbonsäurediäthylester 1117.
— propenylolmethylenbicyclohexan, Acetat 553.
— propylbicycloheptanol 94.
— resorcin 908, 911, 912, 918.
— rubbadin 175.
— sorbinsäurementhylester 34.
— styrylcarbinol 581.
Dimethyl-tetramethylenglykoldiphenyläther 148.
— thetinhydrobromidmenthylester 38.
— thiocarbamidsäurephenylester 161.
Dimethyltolyl-carbinol 526, 527, 544.
— sulfinhydroxyd, methylschwefelsaures Salz 417.
— sulfoniumhydroxyd, methylschwefelsaures Salz 417.
Dimethyl-trichlormethylcyclohexadienol 96.
— triphenylcyclopentandiol 1051.
— triphenylmethylcarbinol 723.
— tritylcarbinol 723.
Dinaphthol 1051, 1053.
Dinaphthoxy-äthan 607, 642.
— essigsäure 610, 647.
— propan 607, 642.
Dinaphthyl-äther 607, 642.
— carbinol 728.
— carbonat 609, 645.
— diselenid 626.
— disulfid 625, 663.
— disulfoxyd 625, 663.
— orthooxalat 609, 644.
— oxalat 609, 644.
— phosphat 647.
— phosphorsäure 647.
— selenid 626, 664.
— seleniddibromid 626.
— seleniddichlorid 626, 664.
— succinat 609, 645.
— sulfid 623, 659.
— sulfon 623, 659.
— sulfoxyd 623.
— tellurid 626.
— telluriddibromid 626.
— telluriddichlorid 626.
— tetrasulfid 625, 663.
— trisulfid 625, 663.
Dinitroacetoxy-fluoren 692.
— methylbenzol 369.
— methylbutylbenzol 550.
Dinitroäthoxy-diphenylbutan 689.
— isobutyloxychinolnitrosaures Kalium 290.
— methylbenzol 369, 387, 415.
— naphthalin 619, 656.
Dinitro-anisoin 568.
— anisol 251, 254, 256, 257, 258.
— benzylalkohol 453.
— benzylphenol 675, 677.
— bisäthoxynaphthylsulfid 977.
Dinitrobrenzcatechin 791.
Dinitrobrenzcatechin-diacetat 792.
— diäthyläther 791.
— dimethyläther 791, 792.
— essigsäure 792.
— methyläther 791.
— methylätheracetat 792.
— methylätheräthyläther 791.
— oxyphenyläther 791.
Dinitro-butylbenzylacetat 550.
— carvacrol 531.
— diacetoxydibenzyl 1006.
Dinitrodiäthoxy-äthylbenzol 903.
— diphenylsulfon 866.
— naphthalin 985.
Dinitrodibenzyl-diselenid 470.
— disulfid 468, 469.
— sulfid 468, 469.
— sulfon 468.
— sulfoxyd 468.
Dinitro-dibrenzcatechins, Dimethyläther eines 1166.
— diisoamyloxychinolnitrosaures Natrium 291.
— diisoamyloxydiphenylsulfon 866.
Dinitrodimethoxy-chinolnitrosaures Natrium 289.
— dibenzyl 999.
— diphenylsulfon 866.
— naphthalin 981.
— propylbenzol 925.
— stilben 1022.
Dinitrodimethyldiphenyläther 386.
— sulfon 492.
Dinitrodioxy-diäthylbenzol 947.
— dimethyldiphenyl 1010.
— dimethyltriphenylmethan 1048.
— diphenyl 990, 992, 993.
— diphenyläther 791, 825.
— diphenylsulfon 865.
— ditan 994, 997, 998.
— methylbenzol 873, 877, 890, 891.
— naphthalin 987.
— phenanthren 1037.
— tritan 1043.
— tritanol 1144.
Dinitrodiphenyl-äther 219, 232, 255.
— disulfid 338, 339, 340.
— disulfoxyd 339, 341.
— phenol 712.
— sulfid 337, 339.
— sulfon 338, 340, 343.
— sulfoxyd 337, 341.

Di- siehe auch Bis-

Dinitrodiphenyl-tetrasulfid 338.
— trisulfid 338.
Dinitro-dirhodanbenzol 836.
— guajacol 791.
— hydrochinon 858.
Dinitrohydrochinon-äthyläther 858.
— benzyläther 858.
— bisdinitrophenyläther 858.
— diäthyläther 858.
— dimethyläther 857, 858.
— methyläther 857, 858.
— methyläthyläther 858.
Dinitro-kresol 368, 387, 414.
— kresorcin 873.
Dinitromethoxy-äthoxychinolnitrosaures Kalium 290.
— dimethylbenzol 497.
— diphenylbutan 688.
— isoamyloxychinolnitrosaures Natrium 290.
— methylbenzol 414, 415.
— naphthalin 619.
— phenylmethan 415.
— styrol 563.
— vinylbenzol 563.
Dinitromethyl-diphenyläther 353, 377, 394.
— phenylbenzyläther 434.
— phenylnitrobenzyläther 451.
Dinitro-naphthol 617, 619, 555, 656.
— orcin 890.
Dinitrooxy-äthylbenzol 471, 477.
— amylbenzol 549.
— butylbenzol 525.
— carboxymethoxyallylbenzol 968.
— dimethylbenzol 480, 484, 497.
— diphenyl 672, 673, 674.
— diphenylbenzol 712.
— ditan 675, 677.
— fluoren 592.
Dinitrooxyhydrochinon-äthyläther 1091.
— methyläther 1091.
— trimethyläther 1091.
Dinitrooxy-methoxymethylbenzol 890.
— methylbenzol 368, 387, 414.
— methylisopropylbenzol 531, 543.
— naphthalin 517, 619, 555, 656.
— phenoxyessigsäure 792.
— trimethylbenzol 517.
Dinitro-phenetol 251, 254, 257, 258.
— phenol 251, 255, 257, 258.
Dinitrophenoxy-diphenyljodoniumhydroxyd 255.
— essigsäure 256, 259.
— jodobenzol 255.
— jodosobenzol 255.
Dinitrophenyl-acetat 255, 258.
— ätherglykolsäure 256, 259.
— benzyläther 433.
— benzylsulfid 454.
— mercaptan 342.
— naphthyläther 642.
— nitrobenzyläther 451.
— pikrat 291.
— rhodanid 343.
— thioessigsäure 343.
— thioglykolsäure 343.
Dinitrophenyltrinitrophenyläther 291.
— sulfid 344.
Dinitrophloroglucin-diäthyläther 1105.
— dimethyläther 1106.
— triäthyläther 1106.
— trimethyläther 1106.
Dinitro-pseudocumenol 517.
— pyrogallol 1087.
Dinitropyrogallol-triäthyläther 1087.
— trimethyläther 1087.
Dinitroresorcin 827, 828.
Dinitroresorcin-äthyläther 827.
— bisdinitrophenyläther 829.
— diäthyläther 828.
— dimethyläther 827, 828.
— methyläther 827.
— methylätheräthyläther 827, 828.
Dinitrosulfobenzid 338, 340, 343.
Dinitrotetramethoxy-benzol 1154.
— dibenzyl 1168.
Dinitro-tetramethylapionol 1154.
— tetraphenylcyclohexandiol 1063.
— thiophenol 342.
— thymol 543.
— triäthoxyäthylbenzol 1114.
— trioxytritan 1144.
— veratrol 791, 792.
— xylenol 480, 484, 497.
Diosphenol, Menthanol aus — 43.
Dioxo-dimethylnaphthalintetrahydrid 988.
— methyläthylnaphthalintetrahydrid 988.
Dioxyacenaphthen 993.
Dioxyätho-butylbenzol 950.
— propylbenzol 948.
— vinylbenzol, Dimethyläther 970.
Dioxyäthoxy-benzol 1082, 1088, 1102.
— dimethylbenzol 1116.
— methylbenzol 1109, 1111, 1113.
— propylbenzol 1118.
— trimethylbenzol 1125.
Dioxyäthyl-benzol 902, 903, 906, 907.
— phenanthren, Tetrabrom- und Pentabrom-Derivate 1038.
Dioxy-allylbenzol 951.
— amylbenzol 948.
— anthracen 1032, 1033.
— anthracendihydrid 1027.
— anthranol, Triacetat 1139, 1140.
— benzhydrol 1135, 1183.
— benzol 759, 796, 836; s. auch 870.
Dioxybenzyl-anthracendihydrid 1050.
— stilben, Dimethyläther 1050.
— thiomethylbenzol 1109.
Dioxybis-äthylthiobenzol 1157.
— benzylthiobenzol 1157.
— benzylthiomethylbenzol 1159.
— chlorphenyläthan 1006.
— dimethylcyclopentenylbutan 952.
— dimethylphenyläthan 1018.
— diphenylenäthan, Diacetat 1064.
— isoamylthiobenzol 1157.
— isopropylphenyläthan 1019.
— methoxyphenylanthracendihydrid 1184, 1185.
— methylcyclopentenylbutan 952.
— oxymethoxyphenyläthan 1203.
— oxyphenylacenaphthen, Tetramethyläther 1182.
— oxyphenylacenaphthylen, Tetramethyläther 1183, 1184.
— oxyphenylbutan 1174.
— phenylthiobenzol 1155, 1157.
— phenylthiomethylbenzol 1159.

Di- siehe auch Bis-

Dioxybis-trimethoxyphenyläthan 1209.
— trimethylcyclopentenylbutan 953.
Dioxy-bromphenoxypropan 200.
— butylbenzol 943.
— chrysen 1049.
— cracken 1057.
cumol 929.
Dioxydiäthyl-anthracendihydrid 1030.
— benzol 947.
— diphenyl, Diäthyläther 1015.
— phenanthrendihydrid 1030.
Dioxy-dianthranyl, Derivate 1066.
— dianthranyltetrahydrid 1065.
— dibenzalanthracen (dimolekulares), Tetraäthyläther 1186.
— dibenzhydrylbenzol 1067.
— dibenzhydryldiphenyläther 1042.
— dibenzyl 999, 1002, 1003.
Dioxydibenzyl-anthracendihydrid 1062.
— disulfid 896.
— phenanthrendihydrid 1063.
Dioxy-dibutyldiphenyl 1020.
— dicamphanyl 954.
Dioxydicyclo-butyldibenzyl 1039.
— butyldiphenyläthan 1039.
— butylhexan 757.
— heptyl 756.
— hexyl 756.
— pentyl 753.
Dioxydifluorenyl, Diacetat 1064.
Dioxydihydro-anthranol 1138, 1139.
— santalol 1071.
Dioxydiiso-amylanthracendihydrid 1031.
— propyldibenzyl 1019.
Dioxydimetho-pentenylbenzol 972.
— propylbenzol 949.
Dioxydimethoxy-bismethoxyphenylacenaphthen 1207.
— tritanol 1192.
Dioxydimethyl-äthoxyphenylpropan 1128.
— anthracendihydrid 1028.
— benzol 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 918, 919.
— dicyclohexyl 756.
— dicyclopentenyl 950.
Dioxydimethyl-diisopropenyldicyclohexyl 953.
— diisopropyldicyclohexyl 757.
— diisopropylidendicyclopentyl 952.
— diisopropylstilben 1031.
— diphenyl 1009, 1010.
Dioxydimethyldiphenyl-hexan 1019.
— methan 1012.
— sulfid 873; s. auch Bisoxymethylphenylsulfid.
Dioxydimethylisopropyl-benzol 949.
— phenylpropan 950.
Dioxydimethyl-methoxyphenylpropan 1128.
— naphthalin 988.
— nitrophenylpropan 949.
— phenanthrendihydrid 1029.
— phenylamylen 972.
— phenylpropan 949.
— triphenylmethan 1048.
Dioxydinaphthyl 1051, 1053.
Dioxydinaphthyl-anthracendihydrid 1067.
— methan 1053.
Dioxydioxy-phenoxynaphthalin 1132.
— phenylpropan, Derivate 1160.
Dioxydiphenyl 989, 990, 991, 993.
Dioxydiphenyl-acenaphthen 1056. 1057.
— acenaphthylen, Dimethyläther 1061.
— äthan 1003, 1008.
— äther 773, 845.
— anthracendihydrid 1061.
— benzol 1041.
— bischlorphenyläthan 1058.
— bisdimethoxyphenyläthan 1207.
— bisdimethylphenyläthan 1060.
— butan 1013.
— butylen, Dimethyläther 1028.
— carbinol s. Dioxybenzhydrol.
— dicamphanyl 1049.
— dicyclopentenyl 1048.
— disulfid 795, 863.
— ditolyläthan 1060.
— hexadien 1039.
— hexan 1017.
— methan 994, 995, 998.
— naphthyläthan 1056.
— octadienin 1046.
— octan 1019.
— pentan 1015.
Dioxydiphenyl-phenanthrendihydrid 1062.
— propan 1011.
— selenid 871.
— sulfid 794, 860, 871.
— sulfon 794, 861, 871, 1091, 1108.
— sulfoxyd 860.
— tolyläthan 1048.
— trisulfid 795.
Dioxy-dipropylbenzol 950.
— dipropylphenanthrendihydrid 1030.
— disulfhydrylbenzol 1158.
— ditan 994, 995, 998.
— ditolyläthan 1014.
— ditolylbutan 1017.
— ditolylpropan 1015.
— durol 948.
— fluoren 1021.
— hexamethoxydibenzyl 1209.
— hexamethyldicyclohexyl 757.
— hexamethyldiphenylmethan 1019.
— hexaphenylhexan 1068.
— hydrinden 970.
— hydrobenzoin 1168.
— isoamylenanthracendihydrid, Diphenyläther 1039.
— isopropylbenzol 929, 930.
— isopropyldimethopropylbenzol 950.
— kresoxypropan 354, 377, 395.
— methopentylbenzol 950.
— methopropenylbenzol, Dimethyläther 970.
— methopropylbenzol 943, 944.
Dioxymethoxy-äthylbenzol 1114.
— benzol 1081, 1088, 1101.
— dimethylbenzol 1116.
— ditan 1135.
— isopropylbenzol 1124.
— methylallylbenzol 1131.
— methylbenzol 1108, 1110, 1113.
— phenanthren 1141.
— phenylpentan 1128.
— propenylbenzol 1131.
— propylbenzol 1118, 1123, 1124.
— trimethylbenzol 1126, 1127.
Dioxymethyl-äthopropylbenzol 950.
— äthylbenzol 930.
— äthylnaphthalin 988.
— anthracen, Diacetat 1037.

Dioxymethyl-benzol 872, 874, 878, 882, 891, 896, 897.
-- bismethoxyphenylanthracendihydrid 1185.
-- diisopropylmethylbenzol 950.
-- diphenyl 999.
Dioxymethyldiphenyl-anthracendihydrid 1062.
-- methan 1009.
-- propan 1013.
Dioxymethylisopropyl-benzol 944, 945, 946, 947.
-- phenanthren 1039.
Dioxymethyl-naphthalin 988.
-- phenanthren, Dimethyläther 1037, 1038.
-- phenylpentan 950.
-- phenylpropan 943, 944.
-- propylbenzol 944.
-- triphenylmethan 1046, 1047.
Dioxynaphthalin 975, 978, 979, 980, 981, 982, 984, 985.
Dioxynaphthalin-dekahydrid 753.
— tetrahydrid 970, 971, 972.
Dioxynaphthoxy-naphthalin 1132.
— propan 607. 642.
Dioxynaphthyldibenzyl 1056.
Dioxynaphthylthioschwefelsäure 1133.
Dioxy-nitrophenylpropan 928.
-- oxyphenoxynaphthalin 1132.
— phenanthren 1034.
- phenanthrendihydrid 1027.
- phenoxypropan 149.
Dioxyphenyl-äthylalkohol, Triacetat 1115.
— butan 943.
— dibenzyl 1046.
- dioxytolyl 1167.
— mercaptan 1091.
— naphthalin 1040.
- naphthylanthracendihydrid 1066.
- oxyäthylphenylcarbinol, Trimethyläther 1173.
- pentan 948.
- propan 928, 929, 930.
— propylenglykol, Derivate 1160.
- stilben. Dimethyläther 1049, Diacetat 1050.
- sulfoncamphan 1091.
— sulfonpropan 303.
— thioschwefelsäure 1092.
— trioxyäthylphenylmethan, Pentamethyläther 1190.
Dioxypropyl-benzol 920, 925, 928, 929.
-- oxypropylbenzol 1119.
— phenylsulfon 303.
-- tolylsulfon 420.
Dioxy-pyren 1041.
-- reten 1039.
— stilben 1022, 1025.
Dioxystilben-dibromid 1001.
— dichlorid 1000.
Dioxy-styrol 954.
— sulfhydrylbenzol 1091.
— sulfobenzid 794, 861.
-- tetraäthoxydiphenyl 1200.
- tetrabenzylbutan 1060.
- tetrakisäthylthiobenzol 1199.
- tetrakischlorphenyläthan 1058.
-- tetramethoxydiphenyl 1200.
Dioxytetramethyl-benzol 947, 948.
— dibenzyl 1018.
— dicyclohexenyl 952.
— dicyclohexyl 757.
— diphenyl 1015.
- diphenylmethan 1015, 1017.
- stilben 1030.
- triphenylmethan, Diacetat 1049.
Dioxytetraphenoxybenzol 1199.
Dioxytetraphenyl-äthan 1058.
- butan 1059.
-- dihydrobenzol 1065.
- ditolyl 1067.
- methan 1057.
-- xylol 1067.
Dioxy-thiophenol 1091.
-- tolan 1031.
- toluol 872, 874, 878, 882, 891, 896, 897.
Dioxytolyl-dibenzyl 1048.
- propan 947.
- sulfonpropan 420.
Dioxy-trimethylbenzol 930, 931, 933, 939, 940, 942.
— triphenyläthan 1046.
-- triphenylcarbinol s. Dioxytritanol.
— triphenylmethan 1041, 1042, 1043, 1044.
— trisbenzylthiobenzol 1189.
— trisphenylthiobenzol 1189.
- tritan 1041, 1042, 1043, 1044.
-- tritanol 1144, 1145.
Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$ 739.
— $C_nH_{2n-2}O_2$ 751.
-- $C_nH_{2n-4}O_2$ 757.
Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$ 759.
— $C_nH_{2n-8}O_2$ 954.
- $C_nH_{2n-10}O_2$ 974.
— $C_nH_{2n-12}O_2$ 975.
-- $C_nH_{2n-14}O_2$ 989.
- $C_nH_{2n-16}O_2$ 1021.
- $C_nH_{2n-18}O_2$ 1031.
- $C_nH_{2n-20}O_2$ 1040.
- $C_nH_{2n-22}O_2$ 1041.
- $C_nH_{2n-24}O_2$ 1049.
- $C_nH_{2n-26}O_2$ 1051.
— $C_nH_{2n-28}O_2$ 1055.
-- $C_nH_{2n-30}O_2$ 1056.
— $C_nH_{2n-32}O_2$ 1061.
-- $C_nH_{2n-34}O_2$ 1063.
--- $C_nH_{2n-36}O_2$ 1065.
-- $C_nH_{2n-38}O_2$ 1066.
- $C_nH_{2n-42}O_2$ 1067.
— $C_nH_{2n-44}O_2$ 1067.
- $C_nH_{2n-46}O_2$ 1067.
— $C_nH_{2n-54}O_2$ 1068.
Dioxyvinyl-benzol 954.
— phenanthren, Dimethyläther 1040.
-- phenanthrendihydrid, Tetrabrom- und Pentabrom-Derivate 1038.
Dipenten, Alkohol $C_{11}H_{18}O$ aus — 102.
Diphenanthryläther 707.
Diphenetol 992.
Diphenol 989, 990, 991, 993.
Diphenoxy-acetoxypropan 149.
-- äthan 146, 150.
- bernsteinsäurediäthylester 170.
-- butan 147.
- decan 149.
— diphenyläther 845.
-- dodecan 149.
— essigsäure 170.
— essigsäureäthylester 170.
-- essigsäureamid 170.
— heptan 148.
-- hexan 148.
-- malonsäure 170.
— malonsäurediäthylester 170.
— nonan 148.
— octan 148.
-- pentan 147.
— pentancarbonsäure 167.
-- propan 147.
Diphenyl-acetoxyanthranylmethan 735.
— äther 146.
-- äthoxyphenylsulfoniumhydroxyd 860.
— äthylenglykol 1003, 1008.
Diphenyläthylenglykoläthyläther 1009.

Di- siehe auch *Bis-*

Diphenyläthylenglykol-diacetat 1009.
— phenyläther 1009.
Diphenyl-amylalkohol 690.
— benzhydrol 732.
— benzhydrylcarbinol 732.
— benzhydrylphenylcarbinol 737.
— benzylcarbinol 721.
— bisbromnitrooxyphenylmethan 1057.
— bischlorphenyläthylenglykol 1058.
— bisdibromoxyphenylmethan 1057.
— bisdimethoxyphenyläthylenglykol 1207.
— bisdimethylphenyläthylenglykol 1060.
— bisoxynaphthylmethan 1067.
Diphenylbisoxyphenyl-äthan 1058.
— methan 1057.
— propan 1059.
Diphenyl-bromphenylcarbinol 719.
— butylalkohol 689.
— carbinol 678.
— carbonat 158.
— chlorphenylcarbinol 717, 718.
— cumylphenol 733.
— cyclopentandiol 1029.
— dibenzyläthylenglykol 1059.
— dihydroanthranol 734.
— dioxyphenylcarbinol 1144.
— diphenylylcarbinol 732.
— diselenid 346.
— disulfid 323.
— disulfon 325.
— disulfoxyd 324.
— dithymolyläthan 1060.
— ditolyläthylenglykol 1060.
Diphenylen-bisthioglykolsäure 993.
— carbinol 691.
— dimercaptan 993.
Diphenyl-galaktohexit 1204.
— glycerin 1137.
— hydrochinon 1041.
— malonat 155.
Diphenylmethoxyphenylphenol 1056.
— phenylacetat 1056.
Diphenylnaphthyl-äthylenglykol 1056.
— carbinol 729.
Diphenyl-nitrophenylcarbinol 720.
— orthooxalat 155.
— oxalat 155.
Diphenyloxymethylphenylcarbinol 1046, 1047.
— methan 722.
Diphenyloxyphenyl-äthan 721.
— carbinol 1043, 1044.
— tolylmethan 732.
Diphenyl-oxystyrylcarbinol 1050.
— pentamethylenglykol 1015.
— phenäthylcarbinol 723.
— phenol 712.
— phenylacetylenylcarbinol 727.
— phosphat 178.
— phosphorsäure 178.
— propargylalkohol 708.
— propylalkohol 686, 687.
— propylenglykol 1011.
— propylphenylcarbinol 723.
— pseudobutylenglykol 1013.
— selenid 345.
Diphenylselenid-dibromid 346.
— dichlorid 346.
Diphenyl-selenon 346.
— selenoxyd 345.
— sorbit 1204.
— succinat 155.
— sulfid 299.
— sulfon 300.
— sulfoxyd 300.
— tellurid 347.
Diphenyltellurid-dibromid 347.
— dichlorid 347.
Diphenyl-telluroxyd 347.
— tetramethylenglykol 1013.
— tetraoxynaphthylmethan 1182.
— tetrasulfid 325.
— thiophosphat 181.
— thiophosphorsäure 181.
Diphenyltolyl-äthylenglykol 1048.
— carbinol 721, 722.
— methylperchlorat 722.
Diphenyl-trisulfid 325.
— xenylcarbinol 732.
Diphenylyl- s. auch Xenyl-.
Diphenylyl-diphenylencarbinol 733.
— mercaptan 674.
Dipikrylsulfid 344.
Dipropylcarbamidsäure-methoxyphenylester 777.
— phenylester 159.
— tolylester 356, 398.
Dipropyl-carbinphenol 553.
— cyanmethylchlorphenylsulfon 329.
— dithiocarbamidsäurenitrobenzylester 469.
— kresol 554.
— oxydimethylbenzol 913.
Dipseudocumenol 1018.
Dipseudocumyl-disulfid 518.
— sulfid 517.
Dipyrogallol 1199, 1200, 1201.
Diresorcin 1163, 1164.
Diresorcyltelluroxydhydrat 1108.
Dirhodan-äthylbenzol 908.
— benzol 835.
— dimethylbenzol 911, 915, 920.
— naphthalin 985, 987.
Disantalylcarbonat 557.
Distyryläthylenglykol 1039.
Disulfhydryl-benzol 834, 867.
— dimethylbenzol 910, 914, 919.
— dimethyldiphenyl 1010.
— diphenyl 993.
— diphenylsulfid 869.
— hydrochinon 1158.
— methylbenzol 873, 891.
— naphthalin 981, 985, 987.
— propylnaphthylsulfon 660.
Dithiocarbamidsäure-benzylester 461.
— nitrobenzylester 469.
Dithiohydrochinon 867.
Dithiohydrochinon-diacetat 869.
— dimethyläther 868.
— dimethyläthertetrabromid 868.
— dimethyläthertetrajodid 868.
Dithiokohlensäure-äthylcyclohexylester 8.
— äthylesterchlorphenylester 326, 328.
— äthylesterdimethylphenylester 492.
— äthylesterdioxyphenylester 1092.
— äthylesterphenylester 312.
— äthylestertolylester 372, 388, 422.
— benzylester 438.
— benzylesteracetylamid 462.
— benzylesteramid 461.
— benzylestermethylacetylamid 462.
— benzylestermethylamid 461.
— benzylesterpropylamid 461.
— benzylesterthioureid 462.
— bismethoxyphenylester 794.
— bornylester 80, 84.
— dibenzhydrylester 681.
— dibenzylestercyanimid 462.
— diphenylester 312.
— ditolylester 422.

Di- siehe auch Bis-

Dithiokohlensäure-menthylester 37.
— methylesterbenzylesterimid 452.
— methylesterbenzylestermethylimid 462.
— nitrobenzylesteramid 469.
— nitrobenzylesterdipropylamid 469.
— phenylester 161.
— phenylesterchlorid 313.
Dithio-kresorcin 873.
— orcin 891.
— orcindiessigsäure 891.
— oxalsäurediphenylester 311.
— phosphorsäurephenylesterdichlorid 181.
— resorcin 834.
Dithioresorcin-diessigsäure 835.
— dimethyläther 834.
Dithio-succinamiddiphenyläther 311.
— xylylenglykol 910, 914, 919.
Dithymol 1020.
Dithymolyl-äthan 1021.
— äthylen 1031.
— äthylenchinhydron 1031.
— äthylenchinon 1031.
Dithymyl-carbonat 537.
— phosphorsäure 539.
— phosphorsäurechlorid 539.
Ditolyl-äther 353, 377, 394.
— äthylalkohol 689.
— äthylenglykol 1014.
— carbinol 688.
— carbonat 356, 379, 398.
— diselenid 428.
— disulfid 372, 389, 425.
— disulfon 427.
— disulfoxyd 372, 425.
— oxalat 355, 379, 398.
— pentasulfid 372.
— propylenglykol 1015.
— pseudobutylenglykol 1017.
— selenid 373, 427.
Ditolylselenid-dibromid 373, 427.
— dichlorid 373, 427.
Ditolyl-selenoxyd 373, 427.
— succinat 355, 379, 398.
— sulfid 371, 388, 418, 419.
— sulfon 371, 419.
— sulfoxyd 419.
— tellurid 373, 428.
— telluriddibromid 373, 428.
— tetrasulfid 372, 427.
— trisulfid 372, 427.
Ditrityl-chromat 717.
— peroxyd 716.
— sulfat 717.
Divanillyldisulfid 1113.
Dixenyl-carbinol 732.
— disulfid 675.
— sulfid 674.
— sulfon 674.
Dodekamethylenglykoldiphenyläther 149.
Duotal 775.
Durenol 547.
Durohydrochinon 948.

E.

Eksantalol, bicyclisches 102; tricyclisches 103.
Elemicin 1131.
Ennea-methylenglykoldiphenyläther 148.
— naphthenalkohol 22.
— oxy-Verbindung 1210.
Eriochromschwarz 639.
Esdragol 571.
Esdragol-dibromid 501.
— nitrosit 572.
Essigsäure-äthylphenylester 472.
— benzhydrylester 580.
— benzylester 435.
— bornylester 78, 82, 85.
Essigsäurebrom-benzylester 447.
— brommethylphenylester 361.
— methylphenylester 382.
— nitromethylphenylester 413.
— phenylester 198, 200.
Essigsäurecarvacrylester 529.
Essigsäurechlor-benzylester 445.
— dibrommethylphenylester 407.
— nitromethylphenylester 413.
— nitrophenylester 238, 239, 240.
— phenylester 185, 187.
Essigsäurecuminylester 544.
Essigsäuredibrom-benzhydrylester 681.
— brommethylphenylester 352, 409.
— jodmethylphenylester 364, 411.
— methylphenylester 361, 383, 407.
— nitromethylphenylester 368.
— nitrophenylester 246, 247.
Essigsäuredichlor-dibrommethylphenylester 407.
— methylphenylester 404.
Essigsäuredichlor-nitrophenylester 241.
— phenylester 189.
Essigsäuredijod-methylphenylester 364, 411.
— nitrophenylester 251.
— phenylester 210, 211.
Essigsäure-dimethylphenylester 487, 495.
— dinitromethylphenylester 369.
— dinitrophenylester 255, 258.
— fenchylester 71.
— isobornylester 88, 89.
— jodnitrophenylester 249, 250.
— jodphenylester 209.
— menthylester 32.
— naphthylester 608, 644.
— nitrobenzylester 449, 451.
— nitromethylphenylester 366.
— nitrophenylester 219, 233.
— pentabromphenylester 206.
— pentachlorphenylester 196.
— pentamethylbenzylester 553.
— phenäthylester 476, 479.
— phenylester 152.
— santalylester 557, 558.
Essigsäuretetrabrom-brommethylphenylester 364, 410.
— chlormethylphenylester 410.
— methylphenylester 363, 384, 409.
— phenylester 206.
Essigsäuretetrachlor-brommethylphenylester 406.
— chlormethylphenylester 405.
— dichlormethylphenylester 382.
— methylphenylester 405.
— phenylester 193.
Essigsäure-thymylester 537.
— tolubenzylester 484, 494, 498.
— tolylester 355, 379, 397.
Essigsäuretribrom-brommethylphenylester 363, 384, 410.
— dimethylphenylester 482, 489, 496.
— dinitrophenylester 263.
— jodmethylphenylester 384.
— methylphenylester 351, 383, 408.
— nitromethylphenylester 386.
— phenylester 205.

Di- siehe auch Bis-

Essigsäuretrichlor-methyl-phenylester 404.
— phenylester 190, 192.
Essigsäuretrijodphenylester 211, 212.
Essigsäuretrinitro-methyl-phenylester 388.
— phenylester 291.
Estragol 571.
Eubornyl 79.
Eucalyptusöl, Alkohol $C_{15}H_{26}O$ aus — 106.
Eucol 774.
Eugenoform 1131.
Eugenol 961 (vgl. 1285); (Bezeichnung) 3.
Eugenol-acetat 965.
— äthoxymethyläther 965.
— äthyläther 964.
— allyläther 964.
— anhydrid 965.
— benzyläther 965.
— carbonat 966.
— dinitrophenyläther 965.
— formiat 965.
— glykolsäure 966.
Eugenolglykolsäure-dibromid 922.
— dijodid 924.
Eugenol-glykosid 965.
— hexyläther 964.
Eugenoliso-amyläther 964.
— butyläther 964.
— propyläther 964.
Eugenolkohlensäure-äthylester 966.
— amid 966.
— methylester 966.
— ureid 966.
Eugenol-methyläther 963.
— phosphat 967.
— phosphorigsäure 967.
— phosphorsäure 967.
— pikryläther 965.
— propyläther 964.
— schwefelsäure 967.
Eugenotinalkohol 1131.
Eugensäure 961, vgl. 1285.
Eurisol 816.
Europhen 550.

F.

Faradiol 974.
Fencho-camphorol 53.
— camphoronpinakon 953.
Fencholen-alkohol 66, vgl. 1285.
— säureglykol 749.
Fenchopinakon 953.
Fenchyl-acetat 71.
— alkohol 70, 71.
— formiat 71.
— schwefelsäure 71.
— xanthogenamid 71.
Flavol 1033.
Fluorenalkohol 691.
Fluorenol 691.
Fluorenylacetat 692.
Fluor-phenetol 183.
— phenol 183.
Formaldehyd-äthyltolylacetal 354, 378, 395.
— bisdibromacetoxydimethylphenylacetal 916.
— bismethoxyphenylacetal 773.
— bistribromphenylacetal 205.
— dibenzylacetal 434.
— dibornylacetal 78.
— dinaphthylacetal 643.
— diphenylacetal 150.
— diphenylmercaptal 304.
— dithymylacetal 537.
— ditolylacetal 354, 378, 396.
— menthylnaphthylacetal 643.
Formaldehydmethyl-methoxyphenylacetal 773.
— naphthylacetal 607, 643.
— nitrophenylacetal 233.
— phenylacetal 149.
— thymylacetal 537.
— tolylacetal 354, 378, 395.
Formamidoximbenzyläther 442.
Formhydroxamsäure-benzylester 441.
— oximbisbrombenzyläther 447.
— oximbischlorbenzyläther 445.
— oximdibenzyläther 442.
Formhydroximsäurebenzylester 441.
Formiminobenzyläther 435.
Formyl-chloridoximbenzyläther 442.
— oxyäthylbenzol 479.
Fructosephloroglucid 1101.
Fumarsäure-bornylester 80, 83.
— dibenzylester 437.
— dibornylester 80, 83.
— diphenylester 156.
— ditolylester 398.
— ditritylester 716.
— phenylester 156.
— phenylesterchlorid 156.

G.

Galaktose-dibenzylmercaptal 460.
— phloroglucid 1101.
Gallacetonin 1080.
Gallusalkohol, Trimethyläther 1159.
Genfer Namen alicyclischer Oxy-Verbindungen 1.
Gingergrasöl, Alkohol aus 97.
Gluc- s. Glyk-.
Glutarsäure-dibenzylester 437.
— dimenthylester 35.
— diphenylester 156.
Glycerin-bromphenyläther 200.
— chlormethylphenyläther 382.
— chlorphenyläther 185, 187.
— dibenzyläther 434.
— dinitrophenyläther 255.
Glycerindiphenyläther 149.
Glycerindiphenyläther-acetat 149.
— phosphit 149.
Glycerin-dithymyläther 537.
— ditolyläther 354, 378, 395.
— ditolylätherphosphit 354, 378, 395.
— methoxyphenyläther 773.
— naphthyläther 607, 642.
Glycerinphenyläther 149.
Glycerinphenyläthertolylätherphosphit 395.
Glycerinphenyltolyläther 395.
Glycerintolyläther 354, 377, 395.
Glykolaldehydnaphthylätherdiäthylacetal 608, 643.
— hydrat 608, 643.
— oxim 608, 643.
— semicarbazon 608 643.
Glykolaldehyd-phenyläther 151.
— phenylätherdiäthylacetal 151.
— phenylätheroxim 151.
— tolyläther 396.
Glykolaldehydtolyläther-diäthylacetal 354, 378, 396.
— hydrat 354, 378, 396.
— oxim 354, 378, 396.
— semicarbazon 355, 396.
— thiosemicarbazon 378.
Glykolsäurementhylester 37.
Glykooxyphenylpropylalkohol 925.
Glykose-dibenzylmercaptal 459.
— phloroglucid 1101.
— pyrogallol 1081.
— resorcin 811.
Glyoxalbisdiphenylmercaptal 306.
Glyoxylsäure-bisnitrophenylacetal 235.
— diphenylacetal 170.
Gonystyrol 105.
Guäthol 771.
Guätholcarbonat 777.
Guajacetin 778.
Guajacol 768; (Bezeichnung) 3.
Guajacol .... s. auch Brenzcatechinmethyläther ....

Guajacol-acetat 774.
— äthyläther 771.
— carbonat 776.
— glykolsäure 778.
— glykosid 774.
— kakodylat 782.
Guajacolkohlensäure-äthylester 776.
— amid 777.
— benzylester 776.
— chlorid 776.
— chlorphenylester 776.
— diäthylamid 777.
— diäthylaminoäthylester 776.
— dipropylamid 777.
— isoamylester 776.
— isobutylester 776.
— methylester 776.
— phenylester 776.
— propylester 776.
— tolylester 776.
Guajacol-phosphat 782.
— phosphit 781.
— phosphorsäure 782.
— schwefelsäure 781.
Guajadol 787.
Guajol 105.
Gujasanol 781.
Gynoval 90.

H.

Harnstoffphenol 137.
Hemellitenol 509.
Hept- s. auch Önanth-.
Heptabromdioxyditan 997.
Heptabromoxy-äthylbenzol 474.
— butylbenzol 523.
— dimethylbenzol 483.
— isopropylbenzol 506.
— methopropylbenzol 523.
Hepta-bromxylenol 483.
— chlorjodtribrenzcatechin 767.
— methylenglykoldiphenyläther 148.
Heptansäurementhylester 33.
Heptaoxy-anthracen, Heptaacetat 1208.
— methoxytritan 1209.
Heptaoxy-Verbindungen 1208.
Heptensäurementhylester 34.
Heptincarbonsäurebenzylester 436.
Heptyl-phenolmethyläther 553.
— phenyläther 144.
— phenylcarbonat 158.
— thymyläther 536.
— tolyläther 353, 377, 393.
Hesperetol 954.
Hexaacetoxy-benzol 1199.
— diphenyl 1200.
Hexabromdiacetoxy-äthylbenzol 906.
— benzhydrylacetat 1137.
— dibenzyl 1002.
— methopropylbenzol 943.
Hexabrom-diacetylrubbadin 175.
— dihydrobenzol 1079.
— dimethoxydibenzyl 1002.
Hexabromdioxy-acetoxyditan 1137.
— äthoxyditan 1137.
— äthylbenzol 906.
— benzhydrol 1136.
benzhydrylacetat 1137.
— dibenzyl 1002.
dimethyldiphenylmethan 1013.
— ditan 995, 997.
— isopropylbenzol 930.
— methoxyditan 1136.
Hexabrom-diphenyldisulfid 335.
— diresorcin 1165.
— methoxydiacetoxyditan 1137.
Hexabromoxy-acetoxyäthylbenzol 906.
— äthylbenzol 474.
— butylbenzol 523.
— isopropylbenzol 506.
— methoäthenylbenzol 574.
— methopropylbenzol 523.
— methoxyäthylbenzol 906.
— methylisopropylbenzol 541.
— methylmethoäthylbenzol 541.
Hexabrom-tetraoxydiphenyl 1165.
— thymol 541.
— triacetoxyditan 1137.
— trioxyditan 1136.
Hexachlor-acetoxymethylbenzol 382.
— äthoxytriacetoxydiphenyläther 1157.
— cyclohexadienon 194.
— dibromdioxydibenzyl 1002.
— dioxydibenzyl 1000.
— dioxystilben 1024.
— kresol 382.
— oxymethylbenzol 382.
— phenol 195.
— trioxyäthoxydiphenyläther 1157.
Hexadecyl- s. Cetyl-.
Hexadiendisäuredimenthylester 36.
Hexahydro-benzylalkohol 14.
— brenzcatechin 739.
— carvacrol 26.
— hydrochinon 741.
— kresol 11, 12, 14.
Hexahydro-phenol 5.
— phloroglucin 1068.
— pyrogallol 1068.
— resorcin 740.
— thiokresol 13.
— thiophenol 8.
— thymol 28.
Hexamethoxy-benzhydrol 1208.
— diacetoxydibenzyl 1209.
— diphenyl 1200.
— ditan 1203.
— triacetoxytritan 1210.
— tritan 1205.
— tritanol 1208.
Hexa-methyldiphenyldisulfid 521; s. auch Dipseudocumyldisulfid.
— methylenglykoldiphenyläther 148.
— naphthylenglykol 739.
Hexanitro-diphenylsulfid 344.
— diresorcin 1165.
— methyldiphenyläther 394.
— oxytrimethyltriphenylmethan 724.
— tetraoxydiphenyl 1165.
— trinaphthylcarbinol 737.
Hexaoxy-anthranol, Heptaacetat 1200.
— benzol 1198.
— benzolkalium 1199.
— dihydrodinaphthyl 1207.
— dimethyldiphenylmethan 1203.
— dinaphthyl 1207.
— diphenyl 1199, 1200, 1201, 1202.
— diphenylhexane 1204.
— diphenylmethan 1202, 1203.
— ditan 1202, 1203.
— tetramethyldiphenylmethan 1204.
— triphenylmethan 1205.
— tritan 1205.
Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$ 1192.
— $C_nH_{2n-6}O_6$ 1198.
— $C_nH_{2n-14}O_6$ 1199.
— $C_nH_{2n-16}O_6$ 1204.
— $C_nH_{2n-22}O_6$ 1205.
— $C_nH_{2n-24}O_6$ und $C_nH_{2n-26}O_6$ 1207.
— $C_nH_{2n-30}O_6$ 1207.
Hexapropionyloxydiphenyl 1201.
Hexen-disäuredimenthylester 36.
— säurementhylester 34.
Hexyl-diphenylcarbinol 691.
— tolylsulfon 370.
— trimethylphenylcarbinol 558.
Homoborneol 93.

Homobrenzcatechin 878.
Homobrenzcatechin-diacetat 880.
— diäthyläther 880.
— dimethyläther 879.
Homo-fenchylalkohol 93.
— hydrochinon 874.
— nopinol 69.
— saligenin 914.
— terpinenterpin 750.
— terpinhydrat 750.
— thujylalkohol 93.
— veratrol 879.
Hydratropaalkohol 508.
Hydrazin-carbonsäureoxyphenylester 775, 817, 847.
— dicarbonsäurebisoxyphenylester 776.
Hydrindenglykol 970.
Hydro-anisoin 1169.
— benzoin 1003; (Bezeichnung) 4.
— carpol 670.
— chinizarol 1138.
— chinon ~~636;~~ 836 (Bezeichnung) 3.
Hydrochinonäthyl-äther 843.
— ätherglykuronsäure 848.
— isoamyläther 844.
— isobutyläther 844.
— propyläther 844.
Hydrochinonbenzyläther 845.
Hydrochinonbis-brombutyrat 846.
— bromisobutyrat 846.
— bromisovalerianat 846.
— brompropionat 846.
— chloracetat 846.
— dinitrophenyläther 845.
— methoxymethyläther 845.
— thiosulfonsäure 1158.
Hydrochinon-bromphenyläther 844.
— carbonat, polymeres 843.
— carbonsäurehydrazid 847.
— diacetat 846.
— diäthyläther 844.
— dibenzyläther 845.
— dibuttersäure 848.
Hydrochinondicarbonsäurediäthylester 847.
— diamid 847.
— dimethylester 847.
Hydrochinon-diessigsäure 847.
— diglykolsäure 847.
— diisoamyläther 844.
— diisobuttersäure 848.
— diisobutyläther 844.
— diisovaleriansäure 848.
Hydrochinondikohlensäurediäthylester 847.
— diamid 847.
— dimethylester 847.
Hydrochinondimethyläther 843.
Hydrochinon-diphenyläther 844.
— diphosphorigsäuretetrachlorid 849.
— diphosphorsäure 849.
— dipropionat 846.
— dipropionsäure 847.
— ditolyläther 846.
— essigsäure 847.
— glykolsäure 847.
Hydrochinonkohlensäureäthylidenhydrazid 847.
— hydrazid 847.
Hydrochinonmethyl-äther 843.
— äthyläther 844.
— isoamyläther 844.
— isobutyläther 844.
— propyläther 844.
Hydrochinon-oxalat, polymeres 843.
— oxyphenyläther 845.
— phenyläther 844.
— phenylätheritrophenyläther 844.
— propylisobutyläther 844.
— schwefelsäure 848.
— succinat, polymeres 843.
— tetrakisthiosulfonsäure 1199.
— thiosulfonsäure 1092.
— trichlorvinyläther 845.
Hydro-chloranilsäure 1156.
— cinnamoin 1039.
— cörulignon 1200.
— cörulignondiacetat 1200.
— cuminoin 1019.
— durochinon 948.
— juglon 1134.
— lapacholtriacetat 1138.
— naphthochinon 975, 979; (Bezeichnung) 3.
— phenanthrenchinon 1035.
— phloron 915.
— thymochinon 945.
— toluchinon 874; (Bezeichnung) 3.
— toluoin 1014.
— vanilloin 1203.
— zimtalkohol 503.
Hystazarindihydrid, Tetraacetat 1176.

I.

Imidokohlensäure-bisbromphenylester 200.
— diphenylester 160.
Imino-äthylphenylsulfid 310.
— buttersäurementhylester 40.
— dicarbonsäureäthylphenylester 159.
— methylphenylsulfid 309.
— propylphenylsulfid 310.
Indenoxy-bromid 574.
— chlorid 574.
Indoinblau 638.
Indophan 618.
Inosit 1192, 1193, 1194.
Inosit-bromhydrinpentaacetat 1188.
— dibromhydrin 1151.
— dibromhydrintetraacetat 1151.
— dimethyläther 1196.
— dimethyläthertetraacetat 1196.
— hexaacetat 1196.
— hexanitrat 1197.
— hexaphosphorsäure 1197.
— methyläther 1196.
— trinitrat 1197.
Iretol 1154.
Iretolmethyläther 1164.
Iridol 1112.
Irisblau 808.
Isoamyl- s. auch Methobutyl-.
Isoamyl-benzhydryläther 679.
— benzyläther 431.
— dibromoxydimethylbenzyläther 935.
— dihydroanthranol 702.
— dinitrophenyläther 256.
— naphthyläther 607, 642.
— nitrophenyläther 232.
— oxydimethylbenzol 484.
— oxystyrol 563.
— oxyvinylbenzol 563.
— pentachlorphenylcarbonat 196.
— phenyläther 143.
— phenylcarbinol 651.
— phenylcarbonat 168.
— phenylsulfon 299.
— phosphinsäurediphenylester 177.
— pikrat 290.
— pseudocumyläther 610.
— sulfonphenylsulfonäthan 306.
— sulfonphenylsulfonmethan 305.
— thioallophansäurephenylester 160.
— thioharnstoffcarbonsäurephenylester 160.
— thymyläther 536.
— tolubenzyläther 484.
— trinitrophenyläther 290.
Isoanethol 568.
Isoanthraflavinsäuredihydrid, Tetraacetat 1177.
Isobernsteinsäurebisnitrobenzylester 452.
Isobisoxynaphthylsulfid 978.
Isoborneol 86, vgl. 1285.
Isobornyl-acetat 88, 89.
— bromisovalerianat 90.
— butyrat 88.

Isobornyl-formiat 88, 89.
— isobutyrat 88, 90.
— isovalerianat 90.
— laurinat 89.
— oxalat 90.
— propionat 88.
— succinat 90.
— valerianat 88.
Isobuttersäure-benzhydrylester 680.
— benzylester 436.
— bornylester 83.
— isobornylester 88, 90.
— menthylester 33.
— naphthylester 644.
— nitrophenylester 220.
Isobutyl- s. auch Methopropyl-.
Isobutyl-benzyläther 431.
— borneol 95.
— butylphenyläther 524.
— camphanol 95.
— cyclohexylcarbinol 46.
— dihydroanthranol 701.
— dinitrophenylsulfid 343.
Isobutylenbisphenylsulfon 303.
Isobutylidenbisacetessigsäuredimenthylester 41.
Isobutyl-naphtholmethyläther 670.
— naphthyläther 641.
— nitrodihydroanthranyläther 698.
— nitrophenyläther 218, 232.
— oxystyrol 564.
— oxyvinylbenzol 564.
— pentachlorphenylcarbonat 196.
— phenyläther 143.
— phenylcarbinol 548.
— phenylcarbonat 158.
— pikrat 290.
— styryläther 564.
— tolylsulfon 370.
— trimethylphenylcarbinol 555.
— trinitrophenyläther 290.
Iso-campher 100.
— camphol 86, vgl. 1285.
— carveol 99.
— caryophyllenhydrat 105.
— cedrol 104.
— chavibetol 956.
— dioxyhydrobenzoin 1168.
— durenol 546.
— elemicin 1130.
— elemicindibromid 1120.
— eugenol 955; (Bezeichnung) 3.
Isoeugenol-acetat 958.
— acetatdibromid 921.
— acetonyläther 958.
— äthoxymethyläther 958.
— äthyläther 957.
Isoeugenol-äthylätherdibromid 921.
— benzyläther 957.
— benzylätherdibromid 921.
— carbonat 958.
— dibromid 921.
— dinitrophenyläther 957.
— formiat 958.
— glykolsäure 958.
— kohlensäureäthylester 958.
— kohlensäuremethylester 958.
— methyläther 956.
— methylätherdibromid 921.
— phosphorsäure 959.
— pikryläther 957.
— propionat 958.
— propyläther 957.
— propylätherdibromid 921.
— schwefelsäure 959.
Iso-fencholenalkohol 66.
— fenchylalkohol 72.
— form 208.
— homobrenzcatechin 872.
Isohydro-anisoin 1169.
— benzoin 1004.
— cuminoin 1020.
— toluoin 1014.
Iso-kreosol 879.
— kreosolcarbonat 880.
— lauronolalkohol 51.
— leukorosolsäure 1146.
— leukorosolsäuretriacetat 1146.
— menthol 28, 41.
— naphthoxthin 978.
— nitrosoacetonbenzyläther 441.
— pinoldibromid 65.
Isopropenyl- s. auch Methoäthenyl-.
Isopropenyl-anisol 573.
— benzyläther 431.
— benzylsulfid 454.
— hydrochinondimethyläther 969.
— phenetol 573.
— phenol 572, 573.
— phenyläther 144.
— phenylsulfid 299.
Isopropyl- s. auch Methoäthyl-.
Isopropyl-benzylalkohol 543.
— brenzcatechin 929.
— bromphenyläther 200.
— cyclopropylcarbinol 16.
— dijodphenyläther 210, 211.
— dinitrophenylsulfid 343.
— hydrochinon 929.
Isopropylidenbis-acetoxyphenyläther 816.
— oxyphenyläther 815; Diphosphorsäureester des — 819.
Isopropyl-kresol 544; s. auch Methylisopropylphenol.
— naphthyläther 641.
— naphthylsulfon 622, 658.
— pentachlorphenylcarbonat 196.
— phenol 504, 505.
Isopropylphenoxy-acetaldehyddiäthylacetal 506.
— acetaldehydsemicarbazon 506.
— acetaldehydthiosemicarbazon 506.
— essigsäure 504, 506.
Isopropylphenyl-acetat 506.
— äther 143.
— carbinacetat 523.
— carbinol 523.
— carbonat 157.
— sulfon 298.
Isopropyl-sabinaketol 94.
— tolylsulfid 418.
— tolylsulfon 370, 418.
— trimethylphenylcarbinol 554.
— veratrol 929.
Iso-pulegol 65.
— purpurogallon 1077.
— rosolsäure 1146.
— thioallophansäurephenylester 161.
— thioharnstoffcarbonsäurephenylester 161.
Isovaleriansäure-benzylester 436.
— bornylester 79, 83.
— isobornylester 90.
— menthylester 33.
— naphthylester 644.
— phenylester 154.
— santalylester 557.
— trichlorphenylester 192.

J.

Janusrot 639.
Jodäthoxy-äthylbenzol 477.
— methoxyphenylpropan 927.
Jodäthyl-phenylsulfon 305.
— pikrat 290.
— tolylsulfon 417.
— trinitrophenyläther 290.
Jod-amylphenyläther 143.
— anisol 207, 208.
— benzhydrol 681.
— benzylalkohol 447.
— benzylrhodanid 467.
— bicyclodecanol 68.
Jodbrenzcatechin-dimethyläther 787.
— methyläther 787.
— methylätheracetat 787.
Jodbutylphenyläther 143.

Jod-cyclohexanol 7.
— dekahydronaphthol 68.
— dimethoxypropylbenzol 928.
— dimethylcycloheptanol 20.
Joddinitro-anisol 263, 264.
— diphenyläther 255.
— phenol 263, 264.
— phenoxyessigsäure 263.
— phenylätherglykolsäure 263.
Joddioxy-dimethylbenzol 918.
— methylbenzol 876, 888, 895.
Jod-essigsäurementhylester 33.
— guajacol 787.
— hexylphenyläther 144.
— hydrochinondimethyläther 855.
— isoamyloxyäthylbenzol 477.
— jododiphenylsulfon 337.
— jodosodiphenylsulfon 337.
— jodososulfobenzid 337.
— jodosulfobenzid 337.
— kresol 364, 384, 411.
Jodmethoxy-äthoxypropylbenzol 927.
— äthylbenzol 477.
— diacetoxynaphthalin 1133.
— methoxyphenylpropan 927, 928.
— methylbenzol 411.
Jodmethyl-anisylcarbinol 928.
— phenylcarbinol 476.
— phenylsulfon 304.
— tolylsulfon 420.
Jodnaphthol 653.
Jodnitro-anisol 249, 250.
— kresol 368, 414.
— naphthol 617.
— oxymethylbenzol 368, 414.
— oxynaphthalin 617.
— phenetol 249, 250.
— phenol 248, 249.
— phenylacetat 249, 250.
— resorcindimethyläther 827.
— resorcinmethyläther 826, 827.
Jodo-anisol 207, 208.
— dinitrodiphenyläther 255.
— dinitrophenoxybenzol 255.
— phenetol 209.
— phenyldinitrophenyläther 255.
Jodorcin 888, 918.
Jodoso-anisol 207, 208.
— dinitrodiphenyläther 255.
— dinitrophenoxybenzol 255.
— phenyldinitrophenyläther 255.
„Jodoxy"- s. Jodo-.
Jod-oxyäthylbenzol 476, 479.
— oxybenzylalkohol 895.
Jod-oxyditan 681.
— oxyisopropylbenzol 507.
— oxymethoxyphenylpropan 928.
— oxymethoxypropylbenzol 928.
— oxymethylbenzol 364, 384, 411.
— oxymethylisopropylbenzol 541.
— oxynaphthalin 653.
— oxynaphthalindekahydrid 68.
— oxynaphthalintetrahydrid 580.
— oxyphenylpropan 503, 507.
— oxypropylbenzol 503.
— phenetol 207, 208.
— phenol 207, 208.
Jodphenyl-acetat 209.
— äthylalkohol 476, 479.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 336.
— cystein 336.
— dinitrophenyläther 255.
— mercaptan 335.
— mercaptursäure 336.
— mercaptursäureäthylester 336.
— methoxyphenyläthylen 695.
— pikrat 291.
Jodphenylsulfon-acetamidoxim 336.
— acetaminopropionsäure 336.
— äthenylamidoxim 336.
— benzyloximinoessigsäurenitril 443.
— cyanformaldoxim 335.
— cyanformaldoximbenzyläther 443.
— dibromessigsäurenitril 335.
— essigsäureamid 335.
— essigsäurenitril 335.
— oximinoessigsäureamid 335.
— oximinoessigsäurenitril 335.
— thioessigsäureamid 336.
Jodphenylthio-acetaminopropionsäure 336.
— acetaminopropionsäureäthylester 336.
— aminopropionsäure 336.
— ureidopropionsäure 336.
Jodpropyl-naphthylsulfon 658.
— phenyläther 143.
— phenylsulfon 298.
Jod-pyrogalloltrimethyläther 1085.
— resorcin 822.
— resorcindimethyläther 822.
— saligenin 895.
Jod-tetrahydronaphthol 580.
— thiophenol 335.
— thymol 541.
— trinitrodiphenyläther 291.
— trioxyäthylphenanthren 1142.
— veratrol 787.
Jodyl- s. Jodo-.

K.

Kakodyliakol 782.
Kaliumphenolat 136.
Ketendiphenylacetal 150.
Kieselsäuretetrakisdimethylphenylester 482, 488.
Kohlenoxydkalium 1199.
Kohlensäureäthylester-benzylhydroxylamid 443; N-Nitrosoderivat 444.
— bromnitromethylphenylester 367, 413.
— bromnitrophenylester 243.
— carvacrylester 530.
— chlorbromnitrophenylester 245.
— chlornitrophenylester 238, 239.
— chlorphenylester 187.
— dichlornitrophenylester 241.
— methoxyallylphenylester 966.
— methoxymethylphenylester 880.
— methoxypropenylphenylester 958.
— naphthylester 609, 645.
— nitromethylphenylester 365, 385, 412.
— nitrophenylester 220, 233.
— oxyphenylester 775.
— pentachlorphenylester 196.
— phenylester 157.
— santalylester 557.
— thymylester 537.
— tolylester 355, 379, 398.
Kohlensäureallylester-pentachlorphenylester 196.
— phenylester 158, vgl. 1285.
Kohlensäureamid-benzylhydroxylamid 443.
— brombenzylhydroxylamid 447.
— chlorbenzylhydroxylamid 445.
Kohlensäurebenzylester-amid 437.
— chlorid 437.
— ureid 437.
Kohlensäurebis-äthoxyphenylester 777.
— benzylhydroxylamid 443.
— bromphenylester 200.

Kohlensäurebis-bromphenylesterimid 200.
— butyloxyphenylester 777.
— chlorphenylester 185, 186, 187.
— dichlordibrommethylphenylester 407.
— dichlorphenylester 189.
— dinitrophenylester 256.
— isoamyloxyphenylester 777.
— isobutyloxyphenylester 777.
— isopropyloxyphenylester 777.
— methoxyallylphenylester 966.
— methoxymethylphenylester 880.
— methoxyphenylester 776.
— methoxypropenylphenylester 958.
— nitromethylphenylester 411.
— pentachlorphenylester 196.
— propyloxyphenylester 777.
— tetrabrommethylphenylester 409.
— tetrachlorphenylester 194.
— trichlorphenylester 192.
Kohlensäurebornylester 80.
Kohlensäurebutylester-pentachlorphenylester 196.
— phenylester 158.
Kohlensäurecarvacrylester-amid 530.
— chlorid 530.
Kohlensäure-chlorphenylesterdichlorphenylester 189.
— dibenzylester 437.
— dibornylester 80, 84.
— dicarvacrylester 530.
— dichlorphenylestertrichlorphenylester 192, 193.
— dimenthylester 36.
— dimethylamidbenzylhydroxylamid 443.
— dimethylphenylesterchlorid 487.
— dinaphthylester 609, 645.
— diphenylester 158.
— diphenylesterimid 160.
— disantalylester 557.
— dithymylester 537.
— ditolylester 356, 379, 398.
— heptylesterphenylester 158.
Kohlensäureisoamylester-pentachlorphenylester 196.
— phenylester 158.
Kohlensäureisobutylester-pentachlorphenylester 196.
Kohlensäureisobutylester-phenylester 158.
Kohlensäureisopropylester-pentachlorphenylester 196.
— phenylester 157.
Kohlensäurementhylester-amid 36.
— chlorid 36.
Kohlensäuremethoxyallylphenylester-amid 966.
— ureid 966.
Kohlensäuremethylester-carvacrylester 530.
— methoxyallylphenylester 966.
— methoxymethylphenylester 880.
— methoxypropenylphenylester 958.
— naphthylester 645.
— nitrophenylester 220, 233.
— pentachlorphenylester 196.
— phenylester 157.
Kohlensäurenaphthylester-amid 609, 645.
Kohlensäurenitrobenzylester-amid 452.
— chlorid 452.
— nitramid 452.
Kohlensäure-nitrophenylesterdiäthylamid 233.
— octylesterphenylester 158.
— oxyphenylesterdiäthylamid 816; s. auch Brenzcatechinkohlensäurediäthylamid.
— oxyphenylesterhydrazid 847; s. auch Brenzcatechinkohlensäurehydrazid und Resorcinkohlensäurehydrazid.
— pentachlorphenylesterbenzylester 437.
— phenylester 157.
Kohlensäurephenylester-acetamid 159.
— amid 159.
— benzylester 437.
— bromphenylester 200.
— chlorid 159.
— chlorphenylester 187.
— diäthylamid 159.
— dipropylamid 159.
— isoamylthioureid 160.
— methylthioureid 160.
— thioureid 160.
— tolylester 398.
— ureid 160.
Kohlensäurepropylester-pentachlorphenylester 196.
— phenylester 157.
Kohlensäuretetrachlorphenylesterpentachlorphenylester 196.
Kohlensäurethymylester-amid 538.
— chlorid 538.
— ureid 538.
Kohlensäuretolylester-amid 428.
— chlorid 356, 379, 398.
— diäthylamid 356.
— dipropylamid 356, 398.
— thioureid 356.
Kohlensäuretrichlorphenylestertetrachlorphenylester 193.
Kolbesche Reaktion 108.
Korksäuredimenthylester 35.
Kreolin 349.
Kreosol 878.
Kreosol-acetat 880.
— äthyläther 879.
— carbonat 880.
— chloracetat 880.
— diäthylaminoacetat 880.
— essigsäure 880.
— glykolsäure 880.
— kohlensäureäthylester 880.
— kohlensäureamid 880.
— kohlensäuremethylester 880.
— schwefelsäureäthylester 880.
— schwefelsäuremethylester 880.
Kresol 347, 349, 373, 389; s. auch 428.
Kresol (Bezeichnung) 2.
Kresol Raschig 349.
Kresol-benzein 1147.
— glykosid 355, 379, 396.
Kresorcin 872.
Kresosteril 349.
Kresoxyacetaldehyd 396.
Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal 354, 378, 396.
— hydrat 354, 378, 396.
— semicarbazon 355, 396.
— thiosemicarbazon 378.
Kresoxy-acetaldoxim 354, 378, 396.
— aceton 355, 378, 396.
— acetonoxim 396.
— acetonsemicarbazon 355, 378, 396.
— äthylamin 400.
— äthylharnstoff 400.
— amylacrylsäureamid 357.
— amylamin 400.
— buttersäure 357, 380, 399.
Kresoxybuttersäure-äthylester 357, 380, 399.
— nitril 399.
— tolylester 357, 380, 399.
Kresoxy-butylamin 400.
— essigsäure 356, 379, 398.
Kresoxyessigsäureamid 356, 380, 399.

Kresoxyessigsäure-methylester 356, 380, 399.
— nitril 380, 399.
— tolylester 356.
Kresoxy-fumarsäure 357, 380, 400.
— hexylacrylsäurenitril 357.
— isobuttersäure 357, 380, 399.
Kresoxyisobuttersäure-äthylester 357, 380, 399.
— tolylester 357, 380, 399.
Kresoxyisovalerian-säure 357, 380, 399.
— säureäthylester 357, 380, 400.
— säuretolylester 357, 380, 400.
Kresoxymaleinsäure 381.
Kresoxypropion-aldehyd 355, 378, 396.
— aldehyddiäthylacetal 355, 378, 396.
— aldehydsemicarbazon 378, 396.
— aldoxim 355, 378, 396.
— säure 356, 380, 399.
— säureäthylester 357, 380, 399.
— säuretolylester 357, 380, 399.
Kresoxy-propylmalonsäure 400.
— styrol 563, 564.
— valeriansäure 399.
— valeriansäureamid 399.
— vinylbenzol 563, 564.
Kresyl- s. auch Tolyl-.
Kresyl-acetat 355, 379, 397.
— purpursäure 387.
— schwefelsäure 358, 401.
Kryptophenole (Bezeichnung) 109.

L.

Lackrot 638.
Lävulinsäureäthylester-dibenzylmercaptol 464.
— diphenylmercaptol 321.
Lävulinsäure-bornylester 81.
— dibenzylmercaptol 464.
— diphenylmercaptol 321.
— menthylester 40.
Laudanosen 1177.
Laurinsäure-bornylester 83.
— dibrombrommethylphenylester 362.
— isobornylester 89.
— nitrophenylester 220.
— phenylester 154.
— tolylester 397.
LEDERER-MANASSEsche Reaktion 107.
Ledumcampher 106.

Leukanilin, Oxy-Verbindung $C_{20}H_{18}O$ aus — 722.
Leuko-aurin 1143.
— cupitton 1210.
— gallol 1078.
— isonaphthazarin 1162.
— naphthazarin 1162.
— rosolsäure 1147.
Limonen, Alkohol $C_{11}H_{18}O$ aus — 102.
Limonenol 97.
Limonetrit 1152.
Liquor cresoli saponatus 349.
Litholrot 638.
Lupeol 671.
Lysol 349.

M.

Mairogallol 1078.
Maleinsäure-dibenzylester 437.
— diphenylester 156.
— phenylester 156.
Malonsäure-dibenzylester 436.
— dimenthylester 35.
— diphenylester 155.
Mannosephloroglucid 1101.
Matezit 1193.
Matezodambose 1192.
Melinointrisulfonsäure 633.
Menaphthylalkohol 667, 668.
Menthacampher 28.
Menthadienol 96, 97.
Menthandiol 743, 744, 745, 748, 749.
Menthanol 25, 26, 28, 42, 43, 44.
Menthan-tetrol 1151, 1152.
— triol 1068, 1069, 1070.
Menthendiol 751, 752, 753.
Menthenol 54, 55, 56, 60, 61, 62, 63 (vgl. 1285), 65.
Menthen-sulfid 61.
— triol 1070.
Menthoglykol 748.
Menthol 25, 28, 41, 42, 43.
Menthol-glykosid 32.
— glykuronsäure 31.
— natrium 31.
— urethan 36.
Menthomenthol 28.
Menthon, Dimethylmethoäthylcyclohexanol aus — 47.
Menthonpinakon 757.
Menthyl-acetat 32.
— benzyläther 432.
— bromacetat 33.
— butyrat 33.
— capronat 33.
— caprylat 34.
— carbamat 36.
— carbinol 47.
— chloracetat 32.
— citrat 39.

Menthyl-crotonat 34.
— dichloracetat 33.
— formiat 32.
— glykol 750.
— isobutyrat 33.
— isovalerianat 33.
— jodacetat 33.
— kohlensäurechlorid 36.
— oxalat 34.
— propionat 33.
— pyruvat 39.
— santalyläther 557.
— schwefelsäure 41.
— stearat 34.
— succinat 35.
— tartrat 39.
— thiokohlensäuredisulfid 37.
— thiokohlensäurementhylxanthogensäureanhydrid 37.
— trichloracetat 33.
— valerianat 33.
— xanthogenamid 36.
— xanthogensäure 37.
— xanthogensäureäthylester 37.
— xanthogensäuremethylester 37.
Mercapto- s. auch Sulfhydryl-.
Mercaptobernsteinsäuredibenzylester 438.
Mesaconphenylestersäure 156.
Mesaconsäure-bornylester 84.
— dimenthylester 36.
— diphenylester 157.
— methylesterphenylester 156, 157.
— phenylester 156.
— phenylesteramid 157.
— phenylesterchlorid 157.
Mesicerin 1127.
Mesitol 518.
Mesityl-alkohol 521.
— oximbenzyläther 441.
— rhodanid 521.
Mesorcin 939.
Mesoxalsäure-bisnitrophenylacetal 236.
— dimethylestermethylnitrophenylacetal 236.
— diphenylacetal 170.
Metaborsäurephenylester 183.
Metanethol 568.
Metanethol-bissulfonsäurechlorid 568.
Metanetholdisulfonsäure 568.
Methacrylsäurementhylester 34.
Methansulfonsäure-bromphenylester 201.
— dinitrophenylester 256.
— nitrophenylester 237.
— pentabromphenylester 206.
— phenylester 176.

Methansulfonsäure-tetrabromphenylester 206.
— tolylester 401.
Methanthrol 708.
Methoäthenyl- s. auch Isopropenyl-.
Methoäthenylcyclohexanol 50.
Methoäthyl- s. auch Isopropyl-.
Methoäthyl-bicyclohexanol 1285.
— cyclopentanol 19.
— methylenbicyclohexanol 98.
Methoäthylolcyclo-butan 15, 16.
— hexan 20.
— hexanol 743.
— hexen 50.
— propan 10.
Methobutyl- s. auch Isoamyl-.
Metho-butylcyclohexanol 46.
— butylolcyclohexan 48.
Methopropyl- s. auch (sec.-) Butyl- und Isobutyl-.
Metho-propylcyclohexanol 24.
— propylolcyclopropan 16.
Methovinyl- s. Isopropenyl- und Methoäthenyl-.
Methoxyacetonyloxy-allylbenzol 965.
— propenylbenzol 958.
Methoxyacetoxy-äthylbenzol 907.
— allylbenzol 965, 988.
— methylbenzol 880.
— phenanthren 1035.
— propenylbenzol 958.
— propylbenzol 920, 926.
Methoxyäthoxy-allylbenzol 964.
— benzol 771, 814, 844.
— dimethylbenzol 487.
— methoxyallylbenzol 965.
— methoxypropenylbenzol 958.
— methylbenzol 879, 893.
— propenylbenzol 957, 961.
— propinylbenzol 974.
— propylbenzol 928.
Methoxyäthylbenzol 471, 472, 479.
Methoxyallyl-benzol 571.
— oxyallylbenzol 964.
— phenoxyaceton 965.
— phenoxyessigsäure 966.
— phenoxyfumarsäure 967.
Methoxybenzal- s. auch Anisal-.
Methoxybenzal-chlorid 404.
— fluoren 727.
— inden 710.
Methoxy-benzhydrol 998.
— benzol 138.
— benzophenonchlorid 877.
Methoxybenzyl- s. auch Anisyl-.
Methoxybenzyl-alkohol 893, 898, 897.
— chlorid 403.
— fluoren 726.
— inden 708.
— mercaptan 901.
— oxyallylbenzol 985.
— oxymethoxybenzylinden 1149.
— oxypropenylbenzol 957.
Methoxy-bromäthoxybenzol 771.
— chloracetoxymethylbenzol 880.
— diacetoxyphenanthren 1141, 1142; s. auch Trioxyphenanthren, Methyl-ätherdiacetat.
— diacetoxypropylbenzol 1120, 1123.
— diäthoxyphloroglucin 1103.
— diäthoxypropenylbenzol 1131.
— diazobenzolimid 293, 294.
— dibrompropylphenoxyessigsäure 922.
— dijodpropylphenoxyessigsäure 924.
— dimethylaminoäthoxyphenanthren 1035.
— dimethylbenzol 480, 481, 484, 485, 486, 493, 494.
— dimethylnaphthalin 669.
— dinitrophenoxyallylbenzol 985.
— dinitrophenoxypropenylbenzol 957.
— diphenylacenaphthendihydrid 730.
— diphenylacenaphthentetrahydrid 729.
— diphenyläther 772.
— diphenylsulfid 793, 860.
— diphenylsulfon 871.
— ditan 676; s. auch Methylbenzhydryläther.
— essigsäurementhylester 37.
— formyloxyallylbenzol 965.
— formyloxypropenylbenzol 958.
— hexyloxyallylbenzol 964.
— hydrinden 575.
— isoamyloxyallylbenzol 964.
— isobutyloxyallylbenzol 964.
— isopropenylbenzol 573.
— isopropyloxyallylbenzol 964.
— isopropylstilben 701.
— kresoxyäthan 394.
— methoxymethoxypropenylbenzol 957.
Methoxy-methoxymethylisopropenylbenzol 578.
— methoxyphenyläthylalkohol 903.
— methoxyphenylpropylen 969.
Methoxymethyl-benzol 352, 376, 392.
— isopropenylbenzol 578.
— naphthalin 665.
— naphthyläther 607, 643.
— nitrophenyläther 233.
— phenoxyessigsäure 880.
— phenyläther 149.
— phenylmercaptan 881.
— phenylpropylalkohol 944.
— thiophenol 881.
— thymyläther 537.
— tolyläther 354, 378, 395.
Methoxy-naphthalin 608, 640.
— nitrophenoxymalonsäuredimethylester 236.
— oxybenzylnaphthalin 1041.
— phenanthren 707.
Methoxyphenoxy-acetaldehyddiäthylacetal 816, 846.
— acetaldehydhydrat 848.
— buttersäure 780.
— buttersäuremethoxyphenylester 780.
— essigsäure 778, 817.
— fumarsäure 780.
— fumarsäurediäthylester 818.
— isobuttersäureäthylester 780.
— isobuttersäuremethoxyphenylester 780.
— isovaleriansäure 780.
— isovaleriansäuremethoxyphenylester 780.
— malonsäurediäthylester 780.
— propan 147.
— propionsäure 779.
— styrol 772, 815.
Methoxyphenyl-ätherglykolsäuremethoxyphenylester 779.
— äthermilchsäuremethoxyphenylester 780.
— äthylacetat 907.
— äthylalkohol 903, 906.
— benzylsulfid 860.
— bromdinitromethan 416.
— brommethoxyphenylsulfon 864.
— butylalkohol 942.
— chlordinitromethan 415.
— dinitromethan 415.
— fluoren 725.
— fulven 875.
— glykosid 774.
— jodidchlorid 207, 208.

Methoxyphenyl-nitrodimethoxyphenyläthylen 1138.
— nitromethan 412.
— phosphorsäure 782.
— phosphorsäuredichlorid 782.
— propylalkohol 925.
— propylen 565, 566 (vgl. 1285).
— propylenglykol 1123, 1124.
— schwefelsäure 781, 819.
— schwefelsäureäthylester 848.
Methoxyphenylsulfon-acetamidoxim 795, 863.
— acetamidoximbenzyläther 795.
— äthylalkohol 793.
— cyanformaldoxim 863.
— diäthylessigsäurenitril 795.
— essigsäure 794.
— essigsäureäthylester 794.
— essigsäurenitril 795, 863.
— oximinoessigsäurenitril 863.
— tritan 1046.
Methoxypropenylbenzol 565, 566 (vgl. 1285).
Methoxypropenylphenoxyaceton 958.
— essigsäure 958.
Methoxypropionyloxypropenylbenzol 958.
Methoxypropyloxy-allylbenzol 964.
— propenylbenzol 957.
Methoxy-stilben 693.
— styrol 560, 561, 563, 564.
Methoxy-sulfhydrylmethylbenzol 881, 901.
— thiophenol 793, 833, 859.
Methoxytrinitrophenoxyallylbenzol 965.
— propenylbenzol 957.
Methoxy-tritan 712, 713, 716.
— tritanol 1043, 1044.
— tritylchlorid 712, 713.
— vinylbenzol 560, 561, 563, 564.
Methylacetessigsäure-äthylesterdibenzylmercaptol 464.
— äthylesterdiphenylmercaptol 321.
— dibenzylmercaptol 464.
Methyl-acetylacetondiphenylmercaptol 306.
— acetyldithiocarbamidsäurebenzylester 462.
— äthcrglykolsäurementhylester 37.
— äthoxyphenylcarbinol 904.
Methyläthylbenzyl-carbinol 547.
— sulfinhydroxyd 454.
— sulfoniumhydroxyd 454.
Methyläthylcyclo-hexanol 21.
— pentanol 19.
— propylcarbinol 16.
Methyläthyl-essigsäurementhylester 33.
— hydrochinon 930.
— methoäthenylcyclohexenol 102.
Methyläthylolcyclo-hexan 21.
— hexen 50.
— pentan 19.
Methyläthyl-phenäthylcarbinol 551.
— phenol 508, 509.
— phenyläther 471, 472.
— phenylcarbinol 523, 545.
— phenyltrimethylenglykol 950.
— styrylcarbinol 583.
— thetinhydrobromidmenthylester 38.
— tolylsulfinhydroxyd, methylschwefelsaures Salz 417.
— tolylsulfoniumhydroxyd, methylschwefelsaures Salz 417.
Methyl-allylphenylcarbinol 581.
— allyltolylcarbinol 583.
— aminbrenzcatechin 767.
— aminphenol 137.
— anisalinden 711.
— anisyläther 897.
— anisylcyclohexanol 973.
— anthrahydrochinon, Diacetat 1037.
— azidophenyläther 293, 294.
— benzhydrol 686.
— benzhydryläther 679.
Methylbenzyl-äther 431.
— carbinol 503.
— cyanisothioharnstoff 461.
— cyclohexanol 585.
— phenyläther 676.
— sulfid 453.
— sulfon 453.
— xanthogenacetylharnstoff 438.
Methyl-bicyclononandiol 754.
— bicyclooctanol 51.
— bisoxyphenylanthracen, Dimethyläther 1064.
— bisphenylacetylenylcarbinol 711.
— bisphenylsulfonäthylamin 322.
— bistrichlorphenylphosphat 193.
— borneol 93.
Methylbornyl-äther 78.
— sulfid 91.
— sulfon 91.
Methylbrenzcatechin 872, 878.
Methylbrom-chlormethylphenyläther 360.
— dinitromethylphenyläther 416.
— dinitrophenyläther 261, 262.
— jodphenyläther 209.
— methylnaphthyläther 666.
— methylphenyläther 405.
Methylbromnitro-acetoxyphenylsulfid 866.
— acetoxyphenylsulfoxyd 866.
— dihydroanthranyläther 698.
— oxyphenylsulfid 866.
— oxyphenylsulfoxyd 866.
— phenyläther 243, 244.
— phenylsulfid 342.
Methylbrom-oxytrimethylbenzyläther 948.
— phenyläther 197, 198, 199.
— phenylsulfid 330.
— thymyläther 540.
— trinitrophenyläther 292.
Methylbutyl-phenol 550.
— phenyläther 524.
Methyl-camphanol 93.
— camphenilol 91.
— carboxymethylphenylselenoniumhydroxyd, Salze 346.
Methylcarvacryl-äther 529.
— carbinol 552.
— carbonat 530.
— sulfid 532.
Methylcarveol 101.
Methylchlor-benzhydrylcarbinol 688.
— bromjodphenyläther 209.
— dinitromethylphenyläther 415.
— dinitrophenyläther 259, 260.
— jodphenyläther 209.
— methylphenyläther 359, 381, 382, 402, 403.
Methylchlornitro-benzyläther 453.
— methylphenyläther 413.
— phenyläther 238, 239, 240.
— phenylsulfid 341.
Methylchlor-phenyläther 184, 185, 186.
— trinitrophenyläther 292.
Methylcyclo-butylcarbinol 9.
— heptanol 16.
— hexandiol 741.
— hexanol 11, 12, 13, 14.
— hexanthiol 13.
— hexenol, Acetat und Äthyläther 49.
Methylcyclohexyl-carbinol 17, 19.
— cyclohexanol 95.

Methylcyclohexyl-phenylcarbinol 585.
— schwefelsäure 12.
— sulfid 8.
— xanthogensäuremethylester 13.
Methylcyclopentanol 8, 9.
Methyldibenzyl-cyclohexanol 702.
— phosphat 439.
— sulfid 494.
— sulfinjodid 457.
— sulfoniumjodid 457.
Methyldibromacetoxy-benzhydryläther 999.
— dimethylbenzyläther 935, 941.
— phenylsulfid 865.
Methyldibrom-brommethylphenyläther 409.
— cyclohexyläther 7.
— methoxytrityläther 1045.
— methyltetrabromoxyphenylcarbinol 930.
— nitrophenyläther 246, 247.
Methyldibromoxy-benzhydryläther 999.
— benzyläther 894, 899.
— dimethylbenzyläther 931, 932, 934, 939, 940.
— methylbrommethylbenzyläther 938.
— phenylcarbinol 904.
— phenylsulfid 864.
Methyldibrom-phenyläther 202, 203.
— pseudocumyläther 512.
— thymyläther 541.
— trinitrophenyläther 292.
Methyldichlor-dibromoxybenzyläther 899.
— methyläthylcyclohexadienol 98.
— methylphenyläther 359, 360, 403, 404.
— nitrophenyläther 240, 241.
— phenyläther 189, 190.
— trinitrophenyläther 292.
Methyl-diisopropylphenol 554.
— dijodnitrophenyläther 250.
— dijodphenyläther 210.
Methyldimethoäthylolcyclopentan 44.
— pentanol 749.
— penten 66.
Methyldimethoxyacetoxytrityläther 1180.
Methyldimethyl-naphthyläther 669.
— phenyläther 480, 481, 485, 486, 493, 494.
— phenylcarbinol 545, 546.
— phenylsulfon 491.
Methyldinaphthylsulfinhydroxyd 623, 659.
Methyldinaphthylsulfoniumhydroxyd 623, 659.
Methyldinitroacetoxyphenyl-sulfid 867.
— sulfoxyd 867.
Methyldinitro-dimethylphenyläther 497.
— methylphenyläther 414, 415.
— naphthyläther 619.
Methyldinitrooxyphenyl-sulfid 867.
— sulfoxyd 867.
Methyldinitrophenyl-äther 251, 254, 256, 257, 258.
— sulfid 343.
Methyldiphenyl-äther 353, 377, 394.
— disulfid 425.
— disulfon 426.
Methyldiphenylencarbinol 699.
Methyldiphenyl-sulfid 371, 388, 418.
— sulfinhydroxyd 301.
— sulfon 371, 418.
— sulfoniumhydroxyd 301.
— trimethylenglykol 1013.
Methyl-dipropylphenol 554.
— dithiocarbamidsäurebenzylester 461.
Methylenbis-benzylsulfon 458.
— dimethylphloroglucin 1204.
— methoxyphenyläther 773.
— methylphloroglucin 1203.
— naphthochinitrol 1054.
— oxyhydrochinon 1203.
— phenylsulfid 304.
— phenylsulfon 305.
— trimethylresorcin 1174.
Methylen-dibenzyläther 434.
— dibrenzcatechin 1166.
— dieugenol 965.
— diguajacol 773.
— dihydrochinon 1166.
— diisoeugenol 958.
— dikresorcin 1174.
— dinaphthol 1053.
— dinaphthoresorcin 1182.
— dinaphthyläther 643.
— diorcin 1174.
— diphenyläther 150.
— diphloroglucin 1202.
— dipyrogallol 1202.
— diresorcin 1166.
— ditolyläther 354, 378, 396.
— dixylorcin 1174.
Methylenglykol-äthyltolyläther 354, 378, 395.
— bisdibromacetoxydimethylphenyläther 916.
— bistribromphenyläther 205.
— dibenzyläther 434.
— dibornyläther 78.
Methylenglykol-dimenthyläther 31.
— dinaphthyläther 643.
— diphenyläther 150.
— dithymyläther 537.
— ditolyläther 354, 378, 396.
— menthylnaphthyläther 643.
— methylnaphthyläther 607, 643.
— methylphenyläther 149.
— methylthymyläther 537.
— methyltolyläther 354, 378, 395.
Methyl-eugenol 963.
— fenchol 93.
— fluorenol 699.
— heptamethylenglykoldiphenyläther 148.
Methylhexa-bromdiacetoxybenzhydryläther 1137.
— bromdioxybenzhydryläther 1136.
— hydrobenzylcarbinol 20.
Methylhexyl-cyclohexanol 47.
— phenol 554.
Methyl-hydrindylcarbinol 582.
— hydrochinon 874.
— isoamylphenylcarbinol 553.
— isobornyläther 89.
— isobutylphenol 549.
— isobutylphenylcarbinol 552.
— isoeugenol 956.
— isoeugenolglykol 1160.
— isopropenylphenol 577, 578.
Methylisopropyl-amylphenol 555.
— benzhydrol 690.
— benzylsulfinchlorid 454, vgl. 1285.
— benzylsulfoniumchlorid 454, vgl. 1285.
— carbinbenzylsulfon 454.
— carbinphenylsulfon 298.
— fluorenol 701.
Methylisopropylidencyclohexanol 61.
— hexenol 97.
— pentanol 51.
Methylisopropyl-phenol 526, 527, 532, 544.
— phenoxyvinylbenzol 563.
— phenylacetylenylcyclohexanol 670.
— phenyläther 504, 505.
— phenylcarbinol 549.
— phenylcyclohexanol 585.
Methyljod-dinitrophenyläther 263, 264.
— methylphenyläther 411.
— nitrophenyläther 249, 250.
Methyljodophenyläther 207, 208.

Methyl-jodosophenyläther 207, 208.
— jodphenyläther 207, 208.
— kresyläther 352, 376, 392.
— malonsäurebisnitrobenzylester 452.
— menthyläther 31.
Methylmethoäthenyl-bicyclononandiol 758.
— cyclohexandiol 753.
— cyclohexanol 62, 63 (vgl. 1285), 65.
— cyclohexenol 97.
— phenylcyclohexenol 670.
Methylmethoäthyl-benzylbicyclohexanol 592.
— benzylcyclohexanol 585.
— bicyclohexanol 68, 69.
Methylmethoäthylcyclohexandiol 744, 745.
— hexanol 25, 26, 28, 43.
— hexantetrol 1151, 1152.
— hexantriol 1069.
— hexendiol 751.
— hexenol 55, 60, 61.
— pentanol 23.
Methylmethoäthyldiolcyclohexan 779.
— hexandiol 1152.
— hexanol 1070.
— hexen 753.
Methylmethoäthylolcyclohexan 25, 43.
— hexandiol 1069, 1070.
— hexanol 743, 745, 748.
— hexantriol 1152.
— hexen 54, 55, 56, 61.
— hexenole 751.
— pentanol 743.
— penten 50, 51.
Methylmetho-äthylpropenylcyclohexanol 95.
— butylcyclohexanol 47.
— heptylcyclohexanol 48.
— propylcyclohexanol 46.
— propylolcyclopenten 66, vgl. 1285.
Methylmethoxy-benzalinden 711.
— benzyläther 893, 897.
— benzylcyclohexanol 973.
— methoxyphenylcarbinol 903.
— methylphenylsulfid 881.
— phenylcarbinol 903.
— phenylsulfid 793, 859.
— phenylsulfon 793.
— trityläther 1045.
Methylmethyl-cyclohexylcarbinol 21.
— naphthyläther 665.
Methylmethylolcyclo-hexan 19.
— hexanol 742.
Methylmethylolisopropylidencyclopentan 66.
Methylmethylolmethoäthylcyclo-hexan 47.
— hexanol 750.
— hexen 92.
— pentan 44.
Methylmethylolmethoäthylolcyclopentan 749.
Methyl-naphthochinitrol 665.
— naphthol 664, 667.
Methylnaphthyl-acetat 665.
— äther 606, 640.
— sulfid 621.
— sulfon 621, 657.
Methylnitro-anthranyläther 704.
— azidophenyläther 294.
— benzyläther 448, 450.
— benzylsulfid 467, 468.
— dihydroanthranyläther 697.
— methylphenyläther 365, 385, 386, 411, 412.
— naphthyläther 653.
— phenyläther 217, 224, 230.
— phenylcarbonat 220, 233.
— phenylsulfid 337, 339.
Methyl-nitrosonaphthyläther 614.
— nitrosophenyläther 212, 213.
— nopinol 69.
— octylcyclohexanol 48.
Methylolcamphanol 755.
Methylolcyclo-butan 5.
— heptanol 742.
— hexan 14.
— hexanol 742.
— pentan 9.
— pentanol 741.
— propan 4.
Methylol-diäthylcyclopropan 20.
— dipropylcylopropan 45.
Methylolmethoäthyl-bicyclohexandiol 1070.
— bicyclohexanol 754.
— cyclohexadien 96.
— cyclohexendiol 1070.
— cyclohexenol 751, 753.
Methyloxy-benzyläther 893.
— benzylcyclohexanol 973.
— dimethylbenzyläther 933.
— hydrochinon 1109.
— isopropylketoximbenzyläther 441.
— methoxyphenylcarbinol 1114.
— methoxyphenyloxymethoxytolylbutylen 1175.
— methylisopropylphenylbutan 555.
— phenylbutan 548.
— phenylcarbinol 903.
Methyloxy-phenylpentan, Äthyläther 551.
— phenylpropylen 576.
— trimethylbenzyläther 947.
Methylpenta-chlorphenyläther 195.
— chlorphenylcarbonat 196.
— methoxybenzhydryläther 1203.
— methylenglykoldiphenyläther 148.
Methyl-phenäthyläther 479.
— phenäthylcarbinol 522.
— phenanthryläther 707.
— phenanthrylcarbinol 709.
— phenol 349, 373, 389.
Methylphenoxyäthyl-acetessigsäureäthylester 170.
— keton 151.
— malonsäure 168.
— malonsäurediäthylester 168.
Methylphenoxypropyl-malonsäure 168.
— malonsäurediäthylester 168.
Methylphenyl-acetylenylcyclohexanol 670.
— äther 138.
— äthylenglykol 928, 930.
— benzylcarbinol 687.
— carbinol 475.
— carbonat 157.
— cyclohexanol 584.
— cyclohexylacetat 584.
— dimethoxyphenylcarbinol 1137.
— fluorenyläther 725.
— phenylacetylenylcarbinol 708.
— selenetins, Salze des 346.
— selenid 345.
— styrylcarbinol 700.
— sulfid 297.
— sulfon 297.
— sulfonacetylharnstoff 316.
— tolylcarbinol 688.
— trimethylenglykol 943, 944.
— trimethylphenylsulfid 521.
Methylphloroglucin 1109.
Methylphloroglucin-tricarbonsäuretriäthylester 1111.
— trikohlensäuretriäthylester 1111.
Methylphosphinsäure-bischlorphenylester 187.
— diphenylester 177.
— dipseudocumylester 511.
— ditolylester 381, 401.
Methyl-pikrat 288.
— pikrylsulfid 344.
— pikrylsulfoxyd 344.
Methylpropenylcyclohexanol 54.

Methylpropenyl-isopropylidencyclohexanol 103.
— phenol, Methyläther 577.
Methylpropyl-cyclohexanol 24, 26.
— hydrochinon 944.
— methoäthenylcyclohexenol 103.
— phenol 525, 526.
— phenylcarbinol 547.
Methylpseudocumyl-äther 510.
— carbinol 551.
Methyl-pyrogallol 1112.
— pyrogalloldimethyläthercarbonsäureäthylester 1112.
— resorcin 872, 878, 882.
— sabinaketol 69.
— santalyläther 557.
— styryläther 564.
— styrylcarbinol 576.
— terpinyläther 60.
Methyltetrabrom-acetoxybenzyläther 895, 900.
— dioxybenzhydryläther 1136.
— dioxytrityläther 1146.
— methylphenyläther 363, 384.
— oxybenzyläther 895, 900.
Methyltetrachlor-diacetoxybenzhydryläther 1136.
— dioxybenzhydryläther 1136.
— oxybenzyläther 898.
— phenyläther 193.
Methyltetra-methylenglykoldiphenyläther 147.
— methylphenylcarbinol 552.
— nitrophenyläther 293.
Methylthebaol 1141.
Methylthio-allophansäurephenylester 160.
— glykolsäurementhylesterhydroxymethylat 37.
— harnstoffcarbonsäurephenylester 160.
— methylsulfoxydbenzol 868.
Methyl-thymyläther 536.
— tolubenzyläther 484.
Methyltolyl-äther 352, 376, 392.
— äthylenglykol 947.
— carbinol 508.
— sulfid 417.
— sulfon 370, 417.
— sulfonacetylharnstoff 423.
Methyltriäthylphenylcarbinol 555.
Methyltribrom-acetoxybenzyläther 894, 900.
— dimethylphenyläther 489.
— nitrophenyläther 248.
— oxybenzyläther 894, 899.
Methyltribrom-oxybrommethylbenzyläther 909, 918.
— oxymethylbenzyläther 909, 913, 918.
— oxyphenylcarbinacetat 904.
— oxyphenylcarbinol 904.
— phenyläther 205.
— pseudocumyläther 515.
Methyltrichlor-dinitrophenyläther 261.
— nitrophenyläther 242.
— phenyläther 192.
Methyltrijod-nitrophenyläther 251.
— phenyläther 212.
Methyltrimethylphenylcarbinol 550; s. auch Methylpseudocumylcarbinol.
Methyltrinitro-dimethylphenyläther 497.
— methylphenyläther 369, 388.
— naphthyläther 620, 656.
— phenyläther 264, 288.
— phenylsulfid 344.
— phenylsulfoxyd 344.
Methyl-triphenylcyclopentandiol 1051.
— trityläther 716.
— xenylcarbinol 686.
— xylylcarbinol 525.
Milchsäure-bornylester 85.
— menthylester 38.
Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$ 4.
— $C_nH_{2n-2}O$ 48.
— $C_nH_{2n-4}O$ 96.
— $C_nH_{2n-6}O$ 107.
— $C_nH_{2n-8}O$ 560.
— $C_nH_{2n-10}O$ 587.
— $C_nH_{2n-12}O$ 696.
— $C_nH_{2n-14}O$ 672.
— $C_nH_{2n-16}O$ 691.
— $C_nH_{2n-18}O$ 702.
— $C_nH_{2n-20}O$ 710.
— $C_nH_{2n-22}O$ 711.
— $C_nH_{2n-24}O$ 725.
— $C_nH_{2n-26}O$ 727.
— $C_nH_{2n-28}O$ 729.
— $C_nH_{2n-30}O$ 730.
— $C_nH_{2n-32}O$ 733.
— $C_nH_{2n-34}O$ 736.
— $C_nH_{2n-38}O$ 736.
— $C_nH_{2n-40}O$ 737.
— $C_nH_{2n-46}O$ 738.
— $C_nH_{2n-48}O$ 739.
Monotal 779.
Morphol 1034.
Morphol-dimethyläther 1035.
— methyläther 1034.
— methylätherdimethylaminoäthyläther 1035.
Muconsäuredimenthylester 36.
Mucophenoxybromsäure 171.
Mucophenoxybromsäure-äthylesteroxim 171.
— bromid 172.
— methylester 171.
— methylesteroxim 171.
— oxim 171.
— semicarbazon 171.
Mucophenoxychlorsäure 170.
Mucophenoxychlorsäure-bromid 171.
— methylester 171.
— methylesteroxim 171.
— oxim 171.
Muguet 63.
Myristinsäure-phenylester 154.
— tolylester 397.
Myrtenol 99.

N.

Naphthandiol 753, 754.
Naphthandioljodhydrin 68.
Naphthanol 67.
Naphthendichlorhydrin 972.
Naphthenole 4.
Naphthohydrochinon 975, 979; (Bezeichnung) 3.
Naphthol 596, 627; (Bezeichnung) 3.
Naphthol-benzein, Anhydrid 1150.
— galaktosid 608.
— glykosid 643.
— glykuronsäure 610, 647.
Naphtho-pikrinsäure 619.
— pyrogallol 1132.
— resorcin 978.
Naphthoxalsäure 1162.
Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal 608, 643.
— hydrat 608, 643.
— semicarbazon 608, 643.
Naphthoxy-acetaldoxim 608, 643.
— aceton 608, 643.
— acetonoxim 643.
— acetonsemicarbazon 608, 643.
— äthylamin 647.
— buttersäure 609, 646.
Naphthoxybuttersäure-äthylester 610, 646.
— naphthylester 610, 646.
Naphthoxy-diacetoxynaphthalin 1133.
— essigsäure 609, 645.
Naphthoxyessigsäure-äthylester 609, 645.
— amid 609, 645.
— nitril 646.
— tolylester 645.
Naphthoxyfumarsäure 646.

Naphthoxy-fumarsäure-diäthylester 610, 646.
— isobuttersäure 610, 646.
— isobuttersäureäthylester 610, 646.
— isobuttersäurenaphthylester 646.
— isovaleriansäure 610, 646.
Naphthoxyisovaleriansäure-äthylester 610, 646.
— naphthylester 646.
Naphthoxy-naphthalin 607, 642.
— propionsäure 609, 646.
Naphthoxypropionsäure-äthylester 609, 646.
— naphthylester 609, 646.
Naphthoxystyrol 607.
Naphthyl-acetat 608, 644.
— acetonyläther 608, 643.
— acetonylsulfon 623, 660.
— acetylsulfid 623, 661.
— ätherglykolsäure 609, 645.
— äthermilchsäure 609, 646.
— äthylalkohol 668.
Naphthylbrom-butyrat 608, 644.
— isobutyrat 608, 644.
— isovalerianat 609, 644.
— propionat 608, 644.
Naphthyl-carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 625, 663.
— carbinol 667, 668.
— chloracetat 608.
— diphenylencarbinol 731.
— fluorenol 731.
— galaktosid 608.
— glykosid 643.
— isobutyrat 644.
— isovalerianat 644.
— mercaptan 621, 657.
— phenol 710.
— phosphat 610, 647.
— phosphit 610, 647.
— phosphorigsäure 610, 647.
— phosphorsäure 610, 647.
— propionat 644.
— rhodanid 662.
— schwefelsäure 647.
— selenmercaptan 626.
Naphthylsulfon-acetamidoxim 624, 662.
— aceton 623, 660.
— acetondiphenylmercaptol 660.
— äthenylamidoxim 624, 662.
— äthylalkohol 623, 659.
— buttersäure 624, 662.
— buttersäureäthylester 624, 662.
— buttersäurechlorid 624, 662.
— cyanformaldoxim 662.
Naphthylsulfondibromessigsäurebromamid 661.
Naphthylsulfondithiopropylen-glykol 660.
— glykoldiisoamyläther 660.
— glykoldinaphthyläther 660.
Naphthylsulfonessigsäure 623, 662.
Naphthylsulfonessigsäure-äthylester 662.
— amid 624, 662.
— nitril 624, 662.
Naphthylsulfonisobuttersäure 624, 662.
Naphthylsulfonisobuttersäure-äthylester 624, 663.
— chlorid 624, 663.
— nitril 624, 663.
Naphthylsulfon-oximinoessigsäurenitril 662.
— thioessigsäureamid 624, 662.
Naphthylthio-essigsäure 623.
— glykolsäure 623.
— naphthylsulfonaceton 661.
— sulfonacetessigester 625, 663.
Naphthylvinylalkohol, Äthyläther 675.
Natrium-bornylat 77.
— naphtholat 640.
— phenolat 136.
— phenylcarbonat 157.
Nelkensäure 961, vgl. 1285.
Neoform 212.
Neoisomenthol 28.
Neomenthol 28, 42, 43.
Neuphosphin G 808.
Nitroacetoxy-anthracendihydrid 698.
— fluoren 692.
— methylbenzol 366.
— naphthalin 654.
Nitroäthoxy-anthracendihydrid 697.
— dibenzyl 684.
— diphenyläthan 684, 685.
— diphenylpropan 688.
— methylbenzol 365, 366, 385, 386, 412.
— naphthalin 653.
— phenanthren 705, 706.
— styrol 564.
— vinylbenzol 564.
Nitro-äthyldihydroanthranol 700.
— allyloxymethylbenzol 365.
— anethol 570.
— anisalmethan 562.
— anisol 217, 224, 230.
Nitroazido-anisol 294.
— phenol 294.
Nitrobenzal-dianethol 1055.
— dihydrochinon 1179.
— dinaphthol 1064.
Nitrobenzal-diorcin 1181.
— diphloroglucin 1205.
— diresorcin 1179.
Nitrobenzyl-acetat 449, 451.
— alkohol 447, 449, 450.
— formiat 449.
— mercaptan 467, 468, 469.
— naphthol 711.
— nitrat 452.
— oxyanthracendihydrid 698.
— phenol 677.
— rhodanid 468, 469.
— selenocyanat 470.
— selenoschwefelsäure 449, 450, 452.
— thioschwefelsäure 449, 450, 452.
Nitrobisoxynaphthyltoluol 1064.
Nitrobrenzcatechin 787, 788.
Nitrobrenzcatechin-diäthyläther 789.
— dimethyläther 788, 789.
— essigsäure 789.
— methyläther 788.
— methylätheracetat 789.
— methylätheräthyläther 789.
— methyläthercarbonsäureäthylester 789.
— methyläthyläther 789.
Nitro-carbamidsäurenitrobenzylester 452.
— carvacrol 531.
— cörulignol 924, 925.
— diacetoxyphenanthren 1037.
— diacetoxytrimethylbenzol 940.
— diäthoxybenzol 870.
Nitrodibrom-acetoxyphenylmethan 368.
— oxydimethylphenylmethan 517, 521.
— oxyphenylmethan 368.
Nitrodihydroanthranyl-acetat 698.
— nitrat 698.
— nitrit 698.
Nitrodimethoxy-äthoxypropylbenzol 1119.
— dibenzyl 1003.
— dipropenyltriphenylmethan 1055.
— naphthalin 981.
— phenylpropylen 960.
— propenylbenzol 960.
— propylbenzol 920, 924, 927.
— propyloxypropylbenzol 1119.
— stilben 1022.
Nitrodimethyldiphenylsulfon 426.
Nitrodioxydimethopropylbenzol 949.

Nitrodioxy-dimethyldiphenyl 1010.
— dimethyltriphenylmethan 1048.
— methylbenzol 876, 877, 881, 889, 895, 901.
— naphthalin 976.
— phenanthren 1036.
— propylbenzol 924, 928.
— trimethylbenzol 931, 940.
— tritan 1043.
Nitrodiphenyl-äther 218, 224, 232.
— anisol 711.
— phenol 711.
— sulfid 337, 339.
— sulfon 338, 339, 341.
Nitrodirhodan-äthylbenzol 908.
— benzol 836.
Nitro-durenol 547.
— eugenol 968.
Nitroeugenol-acetat 968.
— glykolsäure 968.
Nitroguajacol 788.
Nitroguajacolkohlensäure-äthylester 789.
— diäthylamid 789.
Nitro-hexaoxytritan 1205.
— homoveratrol 881.
— hydrochinon 856.
— isobutyloxyanthracendihydrid 698.
— isoeugenol 960.
Nitroisoeugenol-acetat 960.
— glykolsäure 960.
— methyläther 960.
Nitro-isopropylbenzylalkohol 544.
— kresol 365, 366, 385, 386, 411, 412.
— mesitol 521.
Nitromethoxy-acetoxyallylbenzol 968.
— acetoxypropenylbenzol 960.
— äthoxypropylbenzol 924.
— anthracen 704.
— anthracendihydrid 697.
— benzalnitromethan 563.
— benzylalkohol 901.
— diazobenzolimid 294.
— dibenzyl 684.
— dicyclopentadiendihydrid 547.
— diphenyläthan 684.
— diphenyläther 772.
— methoxyphenylpropan 927.
— methylbenzol 365, 385, 386, 411, 412.
— naphthalin 653.
— phenanthren 705, 706.
— phenylmethan 412.
— phenylmethoxyphenyläthan 1003.
Nitromethoxy-phenylpropylen 570.
— propenylbenzol 570.
— propenylphenoxyessigsäure 960.
— stilben 693, 694.
— styrol 562.
— vinylbenzol 562.
Nitromethyldiphenyl-äther 353, 377, 394.
— äthersulfonsäure 353, 377, 394.
— sulfid 371.
— sulfon 373.
— sulfonsulfonsäure 373.
Nitromethyl-methoxyphenylcarbinol 906.
— nitrophenylcarbinol 477.
Nitromethylphenyl-benzyläther 434.
— carbinol 477.
— chlorbenzyläther 444, 445.
— methylphenyldisulfon 426.
— nitrobenzyläther 451.
Nitronaphthol 615, 616, 653, 654, 655.
Nitronaphthyl-acetat 654.
— acetonyläther 654.
— oxyaceton 654.
— oxyessigsäure 654.
Nitronitro-methoxybenzalmethan 563.
— phenyläthylalkohol 477.
Nitro-orcin 889.
— orcindiglykolsäure 890.
Nitrooxy-acetoxymethylbenzol 896.
— äthoxymethylbenzol 889, 901.
— äthylanthracendihydrid 700.
— äthylbenzol 475, 477.
Nitrooxybenzyl-acetat 896.
— alkohol 895, 901.
— bromid 367, 413.
— chlorid 367, 413.
— jodid 368, 414.
— nitrobenzalinden 730.
Nitrooxy-butylbenzol 525.
— diazobenzolimid 294.
— dicyclopentadiendihydrid 547.
— dimethylbenzol 484, 485, 486, 490, 497, 498.
— dimethylbenzylalkohol 940.
— diphenyl 672, 674, 675.
— diphenyläthan 685.
— diphenylbenzol 711.
— ditan 677.
— hydrinden 575.
— hydrochinon 1091.
Nitrooxyhydrochinonmethyläther 1090.
Nitrooxyhydrochinon-triäthyläther 1091.
— trimethyläther 1090.
Nitrooxyisopropylbenzol 505.
Nitrooxymethoxy-äthylbenzol 906.
— allylbenzol 968.
— methylbenzol 889, 901.
— propenylbenzol 960.
— propylbenzol 924, 925.
— styrol 954.
— vinylbenzol 954.
Nitrooxymethyl-benzol 365, 366, 385, 386, 411, 412.
— diphenylmethan 686.
— isopropylbenzol 531, 542, 544.
Nitrooxy-naphthalin 615, 616, 653, 654, 655.
— phenoxyessigsäure 789.
— tetramethylbenzol 547.
— trimethylbenzol 516, 521.
— tritan 720.
Nitro-phenetol 218, 224, 231.
— phenol 213, 222, 226 (vgl. 1285).
— phenolharnstoff 224, 230.
Nitrophenoxy-aceton 219, 233.
— äthylamin 222, 237.
— äthylmalonsäurediäthylester 226, 235.
— äthylmalonsäuredimethylester 226, 235.
— brommalonsäurediäthylester 237.
— brommalonsäuredimethylester 236.
— buttersäure 221, 225, 234.
— buttersäureäthylester 221, 225, 234.
— essigsäure 220, 225, 234.
Nitrophenoxyessigsäure-äthylester 220, 234.
— amid 234.
— methylester 220, 234.
— propylester 234.
Nitrophenoxyisobernsteinsäure-diäthylester 221, 226, 235.
— dimethylester 221, 225, 235.
Nitrophenoxy-isobuttersäure 221, 225, 234.
— isobuttersäureäthylester 225, 234.
— isovaleriansäure 225, 234.
— isovaleriansäureäthylester 221, 225, 234.
— malonsäure 235.
Nitrophenoxymalonsäure-diäthylester 221, 225, 235.
— dimethylester 221, 225, 235.
Nitrophenoxymethylmalonsäurediäthylester 221, 226, 235.

Nitrophenoxymethylmalonsäuredimethylester 221, 225, 235.
Nitrophenoxypropionsäure 221, 225, 234.
Nitrophenoxypropionsäure-äthylester 221, 225, 234.
— chlorid 221, 234.
— methylester 225.
— nitrophenylester 221, 225, 234.
Nitrophenyl-acetat 219, 233.
— acetonyläther 219, 233.
— ätherglykolsäure 220, 225, 234.
— äthermilchsäure 221, 225, 234.
äthylalkohol 477.
— äthylendirhodanid 908.
Nitrophenylbenzyl-äther 433.
— alkohol 682.
— sulfid 454.
— sulfon 455.
Nitrophenyl-bisdioxytolylmethan 1181.
— bisoxymethylphenylmethan 1048.
— bisoxynaphthylmethan 1064.
— chlorbenzyläther 444, 445.
— dinitrophenyläther 255.
— dinitrophenylsulfid 343.
— mercaptan 337, 338, 339.
— nitrobenzyläther 449, 451.
— nitrophenyläther 232.
— phosphat 237.
— phosphorsäure 237.
— pikrat 291.
— rhodanid 337, 340.
Nitrophenylsulfon-äthylalkohol 338.
— essigsäure 339.
— phenylpropan 508.
Nitrophenylthio-essigsäure 337, 340.
— glykolsäure 337, 340.
Nitrophenyltolyl-äther 353, 377, 394.
— sulfid 371.
— sulfon 428.
Nitrophloroglucin 1106.
Nitropropyloxy-anthracendihydrid 698.
— methylbenzol 365.
Nitro-pseudocumenol 516.
— pyrogallol 1086.
Nitropyrogallol-äthyläther 1086.
— carbonsäureäthylester 1086.
— diäthyläther 1086.
— kohlensäureäthylester 1086.
Nitroresorcin 823, 825.
Nitroresorcinäthyläther 824.
Nitroresorcin-bisdinitrophenyläther 825.
— diacetat 825.
— diäthyläther 825.
— dimethyläther 824.
— methyläther 824.
Nitrosaligenin 895.
Nitroso-anisol 212, 213.
— benzylalkohol 447.
— bisphenoxypropylamin 173.
— blau MR 808.
— methoxynaphthalin 614.
— phenetol 213.
— resorcindiäthyläther 823.
Nitrosulfobenzid 338, 339, 341.
Nitrotetraoxy-methylbenzol 1158.
— tritan 1179.
Nitro-thiophenol 337, 338, 339.
— thymol 542.
— tribromoxyphenylmethan 386.
Nitrotrimethoxy-propylbenzol 1119.
— stilben 1138.
Nitrotrimethyl-chinitrol 510.
— hydrochinon 931.
Nitro-tritanol 720.
— tritylrhodanid 721.
— veratrol 788, 789.
— xylenol 484, 485, 486, 490, 497.
Nomenklatur der isocyclischen Oxy-Verbindungen 1.
Nononaphthenalkohol 22.
Nonylsäurementhylester 34.
Nopinol 52.
Nopinonen 52.
Nopinonpinakon 952.
Norborneol 52.
Noreksantalol, tricyclisches 102.
Norisoborneol 53.
Northebenoljodhydrin 1142.

O.

Oct- s. auch Okt-.
Octadecylphenol 559.
Octandithioldiphenyläther 303.
Octyl- s. auch Capryl-.
Octyl-phenol 554.
— phenyläther 144.
— phenylcarbonat 158.
— thymyläther 536.
— tolyläther 353, 377, 393.
Ölsäurebornylester 83.
Önanth- s. auch Hept-.
Önanthsäure-dibrombrommethylphenylester 362.
— menthylester 33.
Önanthsäurephenylester 154.
Okt- s. auch Oct-.
Oktabromdioxy-dibenzylsulfid 901.
— ditan 997.
Oktachlordioxy-dibenzyl 1001.
— diphenyl 993.
— ditan 996.
Okta-chlortrijodpentahrenzcatechin 767.
— hydroanthranol 591.
— methoxytritan 1209.
— methylenbisphenylsulfid 303.
— methylenglykoldiphenyläther 148.
Oktaoxy-Verbindungen 1209.
Oktonaphthenalkohol 18.
Oleinsäuresantalylester 557.
Onocerin 973.
Onocerin-diacetat 974.
— säure 973.
Onocol 973.
Orcein 885.
Orcin 882, 918.
Orcin-äthyläther 887.
— diacetat 887.
— diäthyläther 887.
— dibuttersäure 887.
— dibutyrat 887.
— dicarbonsäurediäthylester 887.
— dicarbonsäuredimethylester 887.
— diessigsäure 887.
— diglykolsäure 887.
— diisoamyläther 887.
Orcindikohlensäure-diäthylester 887.
— dimethylester 887.
Orcin-dimethyläther 886.
— dipropionsäure 887.
— isoamyläther 887.
— methyläther 886.
Oresol 773.
Origanol 55.
Orthoameisensäure-triphenylester 152.
— trisnitrophenylester 219, 233.
— tritolylester 397.
Orthoessigsäure-triphenylester 153.
— trisbrommethylphenylester 383, 406.
— trisbromphenylester 200.
— trisnitrophenylester 219.
— tritolylester 355, 379, 397.
Orthokieselsäure-methylesteräthylesterphenylesterchlorid 183.
— methylesterphenylesterdichlorid 182.
— tetracarvacrylester 531.

Orthokieselsäure-tetrakis-amylphenylester 549.
— tetramenthylester 41.
— tetranaphthylester 611, 648.
— tetraphenylester 182.
— tetrathymylester 539.
— tetratolylester 358, 381, 402.
Orthokohlensäurediäthylester-dinaphthylester 645.
Orthooxalsäure-dinaphthylester 605, 609, 640, 644.
— diphenylester 136.
Orthotitansäuretetra-naphthylester 611, 648.
— phenylester 183.
— pikrylester 278.
— thymylester 539.
— tolylester 381, 402.
Oxalessigesterdiphenylmercaptol 322.
Oxalsäureäthylester-carvacrylester 530.
— dimethylphenylester 481, 487, 495.
— oxyphenylester 846.
— thymylester 537.
Oxalsäure-benzylesteramid 436.
— bisdimethylphenylester 481, 487, 495.
— bismethoxyphenylester 775.
— bisnitromethoxyphenylester 789.
— bisnitrophenylester 225, 233.
— dibenzylester 436.
— dicarvacrylester 530.
— diisobornylester 90.
— dimenthylester 35.
— dinaphthylester 609, 644.
— diphenylester 155.
— dithymylester 537.
— ditolylester 355, 379, 398.
— isobornylester 90.
— menthylester 34.
— phenylesteramid 155.
— tolylester 397.
Oxamidsäure-benzylester 436.
— phenylester 155.
Oximino- s. Isonitroso-.
Oxophenanthrendihydrid 706.
Oxyacetoxy-äthylbenzol 904, 906.
— anthracendihydrid 1027.
— methylbenzol 896, 897.
— methyltriphenylmethan 1047.
— tetramethylbenzol 947.
— tritan 1045.
Oxyacetylenylbenzol, Äther des 587.
Oxyäthobutenylbenzol 583.
Oxyätho-butylbenzol 552.
— hexinylbenzol 591.
— propenylbenzol 581; Äther und Ester 582.
— propylbenzol 548.
Oxyäthoxy-äthylbenzol 904, 906, 907.
— benzol 771, 814, 843.
— benzylalkohol 1113.
— butylbenzol 942.
— dimethylbenzol 912.
— diphenyläthan 1009.
— diphenylpropan 1011.
— methoxypropenylbenzol 957.
Oxyäthoxymethyl-benzol 872, 879, 887, 893.
— phenylanthracendihydrid 1050.
— triphenylmethan 1047.
Oxyäthoxynaphthalin 979, 983.
Oxyäthoxyphenyl-äthan 907.
— butan 942.
— propan 925, 926.
Oxyäthoxypropylbenzol 925, 926.
Oxyäthyl-benzol 470, 471, 472, 475, 478.
— bromphenylsulfon 331.
— chlorphenylsulfon 327.
— dibenzylphenanthrendihydrid 734.
— dimethylphenylsulfon 498.
— fluoren 700.
— hydrinden 582.
— methoxyphenylsulfon 793.
— naphthalin 668.
— naphthylsulfon 623, 659.
— nitrophenylsulfon 338.
— phenanthren 709.
— phenylhexin 591.
— phenylsulfon 301.
— tolylsulfon 371, 419.
Oxy-allylbenzol 571, 572.
— allylomethylbenzol 576.
— aminopropyltolyläther 357.
— amylbenzol 548.
— amyrin 594.
— anisylanisalinden 1149.
— anthracen 702, 703.
Oxyanthracen-dihydrid 696, 697.
— oktahydrid 591.
Oxy-anthranol, Diacetat 1034.
— benzalchlorid 359.
— benzalcyclopentadien, Methyläther 675.
— benzhydrol 998.
— benzhydryltriphenylmethan 737.
— benzochinon 1078.
— benzol 110, vgl. 1285.
Oxybenzylacetat 896, 897.
Oxybenzyl-alkohol 891, 896, 897.
— anthracendihydrid 726.
— anthracenoktahydrid 709.
— benzalinden 729.
— benzylideninden 729.
— butan 547.
— cyclopentadien, Methyläther 668.
— diphenyl 721.
— fluoren 726.
— naphthalin 710, 711.
— pentan 552.
— propan 523, 524.
— thioacrylsäureäthylester 465.
— thiopropionsäure 463.
— triphenylcarbinol 1058.
Oxybisäthoxyphenyläthan 1137.
Oxybisdibromoxybenzyl-toluol 1147.
— xylol 1148.
Oxybis-dimethoxyphenyl-propan 1190.
— methoxyphenyläthan 1137.
— oxybenzyltoluol 1147.
— oxynaphthylmethan 1149.
— oxyphenylacenaphthen-tetrahydrid, Trimethyläther 1149.
Oxybrom-phenoxyamino-valeriansäure 201.
— phenyldibromoxyphenyläthan 1008.
— phenylsulfonpropionsäure 332.
— propylphenoxyessigsäure 921.
Oxy-butenylbenzol 576; Äther und Ester 575.
— butinylbenzol 588.
Oxybuttersäure-bornylester 85.
— menthylester 38.
Oxy-butylbenzol 522, 523, 524.
— camphen 100.
— campherpinakonan 585.
Oxycarvacryl-butan 554.
— propan 554.
Oxy-cetylbenzol 559.
— chlorphenylsulfonpropionsäure 329.
— chlorpropylphenoxyessigsäure 921.
— cinnamylcinnamylideninden 734.
— cumol 504, 505.
— cyanbuttersäurementhylester 38.
— cyclohexylbenzol 583.
Oxydiacetoxytritan 1145.
Oxydiäthoxybenzol 1082, 1089, 1103.

Oxydiäthoxy-dibenzyl 1137.
— dimethylbenzol 1117.
— isobutylbenzol 1127.
Oxy-diäthylbenzol 545.
— diazobenzolimid 293, 294.
— dibenzyl 682, 683.
Oxydibenzyl-anthracen 735.
— oxybenzol 1103.
— oxydimethylbenzol 1117.
Oxy-dibromoxybenzylnaphthalin 1041.
— dichlorbenzylpropan 523.
— dicyclohexyl 94.
— dicyclohexylphenylmethan 593.
— dihydroanthranol 1027.
— diisoamylcarbinbenzol 559.
— dikresoxypropan 354, 378, 395.
Oxydimetho-butylbenzol 552.
— octadienylbenzol 591.
— octenylbenzol 585.
— pentenylbenzol 584.
— pentinylbenzol 591.
— pentylbenzol 553.
— propylbenzol 549.
Oxydimethoxy-benzol 1081, 1101, 1108.
— dimethoxyphenylnaphthalin 1191.
— ditan 1135, 1136.
— isopropylbenzol 1124.
— methylbenzol 1110, 1112, 1113.
— oxymethoxybenzylhydrinden 1191.
— phenanthren 1140, 1141.
— phenylpropan 1120, 1124.
— propylbenzol 1118, 1120, 1123.
— tritan 1144, 1145.
Oxydimethyl-äthylbenzol 545, 546.
— benzol 480, 484, 485, 486, 492 (vgl. 1285), 494, 498.
— benzylalkohol 930, 931, 933, 939, 940.
— benzylheptadien 591.
— butylbenzol 552.
— cetylbenzol 560.
— diphenylamylen, Benzhydryläther und Acetat 701.
— diphenylmethan 688.
— naphthalin 668.
— oxymethylphenylpentan 950.
Oxydimethylphenyl-amylen 584.
— butan 552.
— butylen 583.
— hexadecan 560.
— nonan 559.
— octadien 591.
— octylen 585.
Oxydimethylphenylpentin 591.
Oxy-dimethyltriphenylmethan 723.
— dioxyphenylanthracen, Triacetat 1149.
— diphenoxypropan 149.
— diphenyl 672, 673, 674.
Oxydiphenyl-äthan 683, 685; s. auch Phenyloxyphenyläthan.
— äther 772, 844.
— anthracendihydrid 734.
— benzol 712.
— butan 689.
— butin 708.
— butylen 700.
— carbinol s. Oxybenzhydrol.
— dimethoxyphenylpropan 1147.
— dioxyphenyläthan, Dimethyläther 1146.
— heptan 691.
— hexan 690.
— isopropylphenylbenzol 733.
— methan 675, 678.
— methoxyphenylbenzol 1056.
— oxyphenyläthan 1046.
— oxyphenylpropylen 1050.
— pentan 690.
— propan 686, 687, 688.
— propin 708.
— sulfid 859.
— sulfon 793, 870.
Oxy-diphenylyläthan 686.
— diphenylylfluoren 733.
— dipropylcarbinbenzol 553.
— ditan 675, 678.
— ditolyläthan 689.
— fluoren 691.
— hemellitylalkohol 930.
— heptenylbenzol, Methyläther 583.
— heptinylbenzol 590.
— heptylbenzol, Methyläther 553.
Oxyhexa-methoxydiphenylmethan 1208.
— methoxytritan 1208.
— methylbenzol 552.
Oxy-hexinylbenzol 590.
— hydrinden 574, 575.
— hydrochinon 1087; (Bezeichnung) 3.
Oxyhydrochinon-äthyläther 1088.
— diäthyläther 1089.
— dimethyläther 1108.
— dimethylätheracetat 1108.
— methyläther 1088.
— triacetat 1089.
— triäthyläther 1089.
— trimethyläther 1088, 1108.
Oxyisoamyl-anthracendihydrid 702.
— benzol 548.
— oxymethylbenzol 887.
— oxynaphthalin 979.
Oxyisobutyl-anthracendihydrid 701.
— benzol 523, 524.
— oxyphenylpropan 926.
— oxypropylbenzol 926.
Oxyisopropenylbenzol 572, 573.
Oxyisopropyl-benzol 504, 505, 506, 508.
— naphthalin 669.
— phenylsulfon 302.
Oxy-kresoxypropylamin 357.
— mesitylalkohol 939, 940.
Oxymetho-äthopropylbenzol 552.
— butenylbenzol 581.
— butinylbenzol 590.
— butylbenzol 547.
— heptylbenzol 554.
— hexinylbenzol 590.
— pentenylbenzol 583; Äthyläther 582.
— pentinylbenzol 590.
— pentylbenzol 551.
— propenylbenzol 576; Methyläther 576, 577; Äthyläther 577.
Oxymethoxy-äthopropylbenzol 948.
— äthylbenzol 902, 903, 906, 907.
— allylbenzol 961 (vgl. 1285), 963.
— benzol 768, 813, 843.
— benzylalkohol 1113.
Oxymethoxybenzylmethoxybenzalcyclopentadien 1146.
— benzalinden 1149.
— phenylfulven 1146.
Oxymethoxy-butylbenzol 942.
— dimethylbenzol 908, 911, 912.
— ditan 998.
— hydrinden 970.
— isopropenylbenzol 969.
— isopropylbenzol 929.
— methopropylbenzol 943.
Oxymethoxymethoxy-äthopropylbenzol 949.
— äthylbenzol 903.
— isopropylbenzol 929.
— methylisopropylbenzol 947.
— methylphenylpropan 947.
— phenylpentan 949.
— phenylpropan 926, 929.
— propenylbenzol 957.
— propylbenzol 926.
Oxymethoxymethylbenzol 872, 878, 879, 886, 893, 896, 897.

Oxymethoxymethyl-isopropylbenzol 946.
— phenylanthracendihydrid 1050.
— phenylpropan 943, 944, 946.
— propylbenzol 944.
Oxymethoxy-naphthalin 975, 979, 980, 982, 983, 986.
— phenanthren 1034.
Oxymethoxyphenyl-äthan 907.
— äthylalkohol 1114.
— butan 942.
— pentan 948.
— propan 925, 928, 929.
Oxymethoxy-propenylbenzol 955, 956.
— propylbenzol 920, 925, 928.
— styrol 954.
— tetramethylbenzol 947.
— trimethylbenzol 933.
— tritan 1043, 1044.
Oxymethyl-äthylbenzol 508, 509.
— äthylisopropylbenzol 552.
— anthranol, Diacetat 1037.
— benzol 349, 373, 389, 428 (vgl. 1285).
— benzylalkohol 909, 913, 914.
— benzylbutan 552.
— butylbenzol 550.
— cetylbenzol 559.
— cyclohexylphenylacetylen 670.
— diisopropylbenzol 554.
— diphenyl 681, 682.
Oxymethyldiphenyl-butylen 701.
— methan 686.
Oxymethyl-dipropylbenzol 554.
— fluoren 699.
— hexylbenzol 554.
— isobutylbenzol 549, 550.
— isopropenylbenzol 577, 578.
Oxymethylisopropyl-amylbenzol 555.
— benzol 526, 527, 532, 543, 544.
— benzylalkohol 949.
— butylbenzol 554.
— cyclohexylphenylacetylen 670.
— dibenzylbenzol 724.
— diphenylmethan 690.
Oxymethyl-methobutenylbenzol 583.
— methylenanthracendihydrid 709.
— phenoxyessigsäure 893.
Oxymethylphenyl-amylen 583.
— butan 547, 548, 549.
Oxymethylphenyl-butin 590.
— butylen 581.
— dibenzylcarbinol 1048.
— fluoren 722.
— hexadecan 559.
— hexan 553.
— hexin 590.
— pentan 551, 552.
— propan 523.
— propylen 577, 578.
Oxymethylpropyl-benzol 525, 526.
— isopropylbenzol 554.
Oxymethyl-naphthalin 664, 667, 668.
— tetraphenylmethan 732.
Oxymethyltrimethylphenyl-butan 555.
— propan 554.
Oxymethyltriphenyl-carbinol 1046, 1047.
— methan 721, 722.
— propan 723.
Oxy-methyltrisdimethylphenylpropan 725.
— naphthalin 596, 627.
Oxynaphthalin-dekahydrid 67.
— dihydrid 589.
— tetrahydrid 578, 579.
Oxynaphthyl-äthan 668.
— äthylen, Äthyläther 675.
— carbinol 988.
— fluoren 731.
Oxy-octadecylbenzol 559.
— octinylbenzol 591.
Oxyoxybenzyl-fluoren 1050.
— hydrinden 1028.
— pentan 950.
— triphenylmethan 1058.
Oxyoxymethoxy-benzylhydrinden 1139.
— phenylpropan 1124.
Oxyoxymethyl-phenylpentan 950.
— phenylpropan 944, 945, 946.
— triphenylmethan 1046.
Oxyoxyphenyl-butan 943.
— pentan 948.
— propan 925, 928, 929.
— stilben, Diacetat 1050.
Oxypenta-methoxyditan 1203.
— methylbenzol 551.
— methyldiphenylmethan 691.
Oxy-pentenylbenzol 581.
— pentinylbenzol 589, 590.
— phenanthren 704, 705, 706.
Oxyphenoxy-acetaldehyd 773.
— acetaldehyddiäthylacetal 773.
— aceton 774.
— acrylsäureäthylester 170.
— äthan 146.
Oxyphenoxy-äthylbutan 148.
— diphenyläthan 1009.
— diphenylpropan 1011.
— ditolyläthan 1014.
— essigsäure 777, 817, 847.
— kresoxypropan 395.
— methylpropan 147.
— pentancarbonsäure 167.
— propan 147.
— tritan 1043.
Oxyphensäure 759.
Oxyphenyl-äthylalkohol 903, 906.
— äthylphenyläthan 689.
— amylen 581; Äther 582.
— benzofluoren 730.
— bisdioxyphenylpropylen 1192.
— bisisopropylphenylbenzol 733.
— butan 522, 523.
— butin 588.
— butylen 576; Äther und Ester 575, 576.
— chrysofluoren 730.
— cyclohexan 583.
Oxyphenyldimethoxyphenyl-äthan 1137.
— propan 1137.
Oxyphenyl-dioxyphenyläther 1089.
— fluoren 725.
— heptan 553.
— heptin 590.
— heptylen, Methyläther 583.
— hexadecan 559.
— hexin 590.
— hexylen 583.
— mercaptan 793, 859.
— methoxyphenyläthan 1008.
— methylenanthracendihydrid 728.
— naphthalin 710.
— naphthalintetrahydrid 700.
— octadecan 559.
— octan 554.
— octin 591.
— oxymethylphenylmethan 1009.
Oxyphenyloxyphenyl-äthan 1008.
— carbinol 1135.
— propan 1011.
Oxyphenyl-pentan 547, 548.
— pentin 589, 590.
— phosphorsäure 782.
— propan 499, 500, 502, 503, 504, 505, 506, 508.
— propylalkohol 925, 928.
— propylen 565, 566, 570, 571, 572, 573.
— schwefelsäure 781, 819, 848.
— sulfonisobuttersäure 319.

Oxyphenylsulfontritan 1044.
Oxyphenylthio-essigsäure 794.
— glykolsäure 794.
— isobuttersäure 319.
— propionsäure 320.
Oxyphenyltolyl-äthan 687, 688.
— sulfid 860.
Oxypropenyl-benzol 565, 566, 570.
— naphthalins, Äther des — 682.
Oxypropinylbenzol 588.
Oxypropionaldehyd-phenyläther 151.
— phenylätherdiäthylacetal 151.
— phenylätheroxim 151.
— phenyläthersemicarbazon 151.
— tolyläther 355, 378, 396.
— tolylätherdiäthylacetal 355, 378, 396.
— tolylätheroxim 355, 378, 396.
— tolyläthersemicarbazon 378, 396.
Oxypropionsäurementhylester 38.
Oxypropyl-benzol 499, 500, 502, 503.
— hydrinden 583.
— isopropylcarbinbenzol 553.
— naphthylsulfon 659.
— triphenylmethan 723.
Oxy-pseudocumylalkohol 931, 933, 939.
— stilben 692, 693.
— styrol 560, 561, 563, 564.
— sulfhydrylbenzol 793, 859.
Oxytetraäthylbenzol 555.
Oxytetramethoxy-äthyldiphenylmethan 1191.
— ditan 1190.
— tritan 1192.
Oxytetramethyl-äthylbenzol 552.
— benzol 546, 547.
— diphenylmethan 690.
Oxytetraphenyl-äthan 732.
— methan 731.
— propan 733.
— propylen 734.
Oxy-thiophenol 793, 859.
— toluol 349, 373, 389, 428 (vgl. 1285).
Oxytolyl-amylen 583.
— propan 525, 526, 527, 544.
— thioisobuttersäure 424.
Oxytriacetoxy-methyltriphenylmethan 1181.
— tritane 1180.
Oxytrimethopentinylbenzol 591.
Oxytrimethoxy-benzylnaphthalin 1178.
— tritan 1179, 1180.
Oxytrimethyl-äthylbenzol 550, 551.
— benzol 509, 518, 521, 522.
— benzylacetat 947.
— benzylalkohol 947.
— butylbenzol 554.
— cetylbenzol 560.
— diphenylmethan 689.
— heptylbenzol 558.
— isoamylbenzol 555.
— isobutylbenzol 554.
— naphthalin 669.
Oxytrimethylphenyl-butan 554.
— heptan 558.
— hexadecan 560.
— pentin 591.
— propan 552.
Oxytrimethyl-propylbenzol 552.
— triphenylmethan 723.
Oxytriphenyl-äthan 721.
— anthracendihydrid 738.
— benzol 731.
— butan 723.
— carbinol s. Oxytritanol.
— inden 735.
— methan 712, 713.
— methyltriphenylmethan 738.
— propan 723.
— propin 727.
Oxy-tritan 712, 713.
— tritanol 1043, 1044.
— vinylbenzol 560, 561, 563, 564.
— vinylnaphthalin, Äthyläther 675.
— xenyläthan 686.
— xylylpropan 549, 550.

P.

Palmitinsäure-bornylester 79.
— dibrombrommethylphenylester 362.
— nitrophenylester 220.
— phenylester 155.
— tolylester 397.
Paltreubin 595.
Paltreubylalkohol 595.
Panicol 553.
Paraasaron 1130.
Patschuli-alkohol 106.
— campher 106.
Pelargonsäurementhylester 34.
Pentaacetoxybenzol 1189.
Pentabrom-acetoxymethylbenzol 364, 410.
— dehydrothymol 578.
Pentabromdiacetoxy-äthylbenzol 906.
— isopropylbenzol 930.
— methopropylbenzol 943.
Pentabromdioxy-äthylbenzol 905.
— ditan 996.
— propylbenzol 924.
— tritan 1043.
Pentabromkresol 364, 384, 410.
Pentabrommethoxy-acetoxyäthylbenzol 906.
— acetoxypropylbenzol 924.
— propylbenzol 499, 502.
Pentabrom-methyläthylbenzol 758.
— naphthol 614, 653.
Pentabromoxy-acetoxyäthylbenzol 905.
— äthylbenzol 473, 474.
— dimethylbenzol 483, 490, 493, 496.
— ditan 677.
— methoäthenylbenzol 573, 574.
— methoxyäthylbenzol 905.
— methoxypropylbenzol 924.
— methylbenzol 364, 384, 410.
— methylmethoäthenylbenzol 578.
— naphthalin 614, 653.
— styrol 562.
— trimethylbenzol 516.
— vinylbenzol 562.
Pentabrom-phenol 206.
— phenylacetat 206.
— phenylbenzyläther 432.
— phloroglucid 1100.
— phloroglucidpentaacetat 1100.
— phloroglucidpentamethyläther 1100.
— pseudocumenol 516.
— resorcinoxalein 811.
— sappanin 1166.
— xylenol 483, 490, 493, 496.
Pentachlor-acetoxymethylbenzol 405.
— anisol 195.
— benzylalkohol 445.
— bromdioxystilben 1025.
— dibrenzcatechins, Monomethyläther eines 1165.
— dioxyditan 995.
— dioxystilben 1024.
— kresol 405.
— methylmethoäthylcyclohexadienon 533, 540.
— oxymethoxypropylbenzol 921.
— oxymethylbenzol 405.
— phenetol 195.
— phenol 194.

Pentachlorphenyl-acetat 196.
— benzyläther 432.
— benzylcarbonat 437.
— butyrat 196.
— phosphat 196.
— phosphorsäure 196.
— propionat 196.
Pentachlorthymol 540.
Pentadecyl-dimethylphenylcarbinol 560.
— trimethylphenylcarbinol 560.
Pentamethoxy-benzhydrol 1203.
— ditan 1189.
Pentamethyl-benzhydrol 691.
— benzylalkohol 552.
— bicycloheptandiol 756.
— bicycloheptanol 94.
Pentamethylen-bisbenzylsulfon 458.
— glykoldiphenyläther 147.
Pentamethylphenol 551.
Pentandioxim, Dibenzyläther 441.
Pentanitro-diphenylsulfid 344.
— phenol 293.
Pentaoxy-äthyldiphenylmethan, Pentamethyläther 1190.
— anthracen, Pentaacetat 1191.
— benzol 1189.
— naphthalin, Pentaacetat 1189.
Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$ 1186.
— $C_nH_{2n-6}O_5$ 1189.
— $C_nH_{2n-12}O_5$ 1189.
— $C_nH_{2n-14}O_5$ 1189.
— $C_nH_{2n-16}O_5$ 1191.
— $C_nH_{2n-18}O_5$ 1191.
— $C_nH_{2n-20}O_5$ 1191.
— $C_nH_{2n-22}O_5$ 1192.
— $C_nH_{2n-24}O_5$ 1192.
Pentensäurementhylester 34.
Pentyl- s. Amyl-.
Perchlor-diphenol 993.
— phenylenoxyd 195.
Petersilien-Dimethylapionol 1153.
— Dimethyldiacetylapionol 1153.
Pfefferminzcampher 28.
Phasaeomannit 1194.
Phellandren, Carvomenthol aus — 27.
Phellandrenglykol 753.
Phenäthyl-mercaptan 478.
— rhodanid 478.
Phenanthrenhydrochinon 1035.
Phenanthrol 704, 705, 706.
Phenanthron 706.
Phenanthrylacetat 707.
Phenanthryl-ätherglykolsäure 705.
— oxyessigsäure 705.
— propionat 707.
Phenetol 140; (Bezeichnung) 3.
Phenol 110 (vgl. 1285); additionelle Verbindungen 136; funktionelle Derivate 138 ff., s. auch 109; Salze 136; Substitutionsprodukte 183 ff., s. auch 109; Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution 137; (Bezeichnung) 2.
Phenolalkohole (Bezeichnung) 2; (Nomenklatur) 4.
Phenolate 108, 136; s. auch 138 ff.
Phenolbenzein 1145.
Phenoldichroin 137.
Phenole (Bezeichnung und Nomenklatur) 2.
Phenol-galaktosid 152.
— glykosid 152.
— glykuronsäure 172.
— phthalol 1146.
Phenoxy-acetaldehyd 151.
— acetaldehyddiäthylacetal 151.
— acetaldoxim 151.
— aceton 151.
— acetonguanylhydrazon 151.
— acetonsemicarbazon 151.
— acetoxyäthan 147.
— acetylen 145.
— acetylthiocarbimid 162.
— äthoxydimethylbenzol 487.
Phenoxyäthyl-amin 172.
— amylamin 174.
— benzol 479.
— brommalonsäure 168.
— isobernsteinsäure 168.
— isopropylcarboxyglutarsäure 170.
— isopropylglutarsäure 169.
— malonsäure 168.
— nitrophenyläther 219.
— valeriansäure 166.
— valeriansäurenitril 166.
Phenoxy-aminobuttersäure 174.
— amylacrylsäurenitril 167.
— amylamin 173.
— amylen 145.
— benzol 146.
— brommaleinsäure 169.
— buttersäure 163, 164.
Phenoxybuttersäure-äthylester 164.
— amid 164.
— chlorid 164.
— nitril 164.
— phenylester 164.
Phenoxy-butylamin 173.
— butyramidin 164.
Phenoxy-capronsäure 166.
— capronsäureamid 166.
— capronsäurenitril 166.
— chlormaleinsäure 169.
— crotonsäure 167.
— crotonsäureäthylester 167.
— cyanvaleriansäure 168.
— ditolyläthylen 700.
— essigsäure 161.
Phenoxyessigsäure-äthylester 162.
— amid 162.
— anhydrid 162.
— bromphenylester 201.
— chlorid 162.
— methylester 162.
— nitril 162.
— phenylester 163.
Phenoxy-formylessigsäureäthylester 170.
— fumarsäure 169.
Phenoxyfumarsäure-diäthylester 169.
— diamid 169.
Phenoxyheptyl-amin 174.
— carbamidsäure 174.
Phenoxyhexyl-acrylsäureamid 167.
— amin 173.
— carbamidsäure 174.
Phenoxy-hexylen 145.
— isobuttersäure 165.
Phenoxyisobuttersäure-äthylester 165.
— amid 165.
— phenylester 165.
Phenoxyisovaleriansäure 165.
Phenoxyisovaleriansäure-äthylester 165.
— amid 165.
— chlorid 165.
— phenylester 165.
Phenoxy-kresoxyäthan 394.
— maleinsäure 169.
— malonsäurediäthylester 167.
Phenoxymethyl-amylamin 174.
— buttersäure 165.
— valeriansäure 166.
— valeriansäurenitril 166.
Phenoxy-naphthalin 607, 642.
— nonylen 145.
— octylen 145.
— önanthsäure 166.
— önanthsäurenitril 166.
— oxyäthylbuttersäure 167.
Phenoxypropion-aldehyd 151.
— aldehyddiäthylacetal 151.
— aldehydsemicarbazon 151.
— aldoxim 151.
— säure 163.
Phenoxypropionsäure-äthylester 163.
— amid 163.

Phenoxypropionsäure-chlorid 163.
— phenylester 163.
Phenoxypropyl-amin 172.
— amylamin 174.
— bromamylcyanamid 173.
— cyanaminocapronsäure 173.
— cyanaminocapronsäurenitril 173.
— cyanamylcyanamid 173.
Phenoxypropylen 144.
Phenoxypropyl-barnstoff 173.
— isohernsteinsäure 168.
— malonsäure 168.
Phenoxypropylmalonsäure-äthylesternitril 168.
— diäthylester 168.
— nitril 168.
Phenoxypropyl-phenoxyamylcyanamid 173.
— valeriansäure 166.
— valeriansäurenitril 166.
Phenoxy-styrol 563, 564.
— thiobuttersäureamid 164.
— thioessigsäureamid 162.
— tritan 716.
— tritanol 1043.
— valeriansäure 165.
— valeriansäurenitril 165.
— vinylbenzol 563, 564.
Phenylacetat 152.
Phenylacetonyl-äther 151.
— sulfid 306.
— sulfon 307.
Phenylacetylenyl-camphanol 691.
— carbinol 588.
Phenyl-acetylsulfid 310.
— äther 146.
— ätherglykolsäure 161.
Phenylätherglykolsäure-äthylester 162.
— bromphenylester 201.
— methylester 162.
Phenyläther-milchsäure 163.
— tartronsäurediäthylester 167.
Phenyl-äthylalkohol 475, 478.
— äthylendirhodanid 908.
— äthylenglykol 907.
— äthylmercaptan 478.
— allylalkohol 570, 572.
— anthranylacetat 727.
— behenolat 155.
— benzhydrol 721.
— benzhydrylcarbinol 721.
Phenylbenzyl-äther 432.
— alkohol 681, 682.
— anthranylcarbinol 735.
— carbinol 683.
— carbonat 437.
— naphthylcarbinol 730.
— succinat 436.
— sulfid 454.
Phenylbenzylsulfon 455.
Phenylbis-äthoxyphenylsulfoniumhydroxyd 861.
— bromoxymethylphenylmethan 1048.
— bromphenylcarbinol 719.
— chlorphenylcarbinol 718.
— dibromoxyphenyläthan 1046.
— diphenylylcarbinol 736.
— nitrooxymethylphenylmethan 1048.
Phenylbisoxy-benzylfulven 1059.
— dimethylphenylmethan, Diacetat 1049.
— methylphenylcarbinol 1147.
— methylphenylmethan 1048.
— naphthylcarbinol, Anhydrid 1150.
— naphthylmethan 1064.
— phenyläthan 1046.
— phenylcarbinol 1145.
Phenyl-borneol 592.
— brenzcatechin 990.
Phenylbrom-acetat 154.
— butyrat 154.
— isobutyrat 154.
— isovalerianat 154.
Phenylbromphenyl-carbinol 680.
— carbonat 200.
— sulfid 330.
Phenyl-brompropionat 154.
— butylalkohol 522, 523.
— butyrat 154.
— butyrylsulfid 310.
— caprylat 154.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 325.
— carbinol 428, vgl. 1285.
— carbonat 157.
— carboxymethoxyphenyläthan 682.
— carvacrylcarbinol 690.
— carveol 670.
— chloracetat 153.
Phenylchlorphenyl-carbinol 680.
— carbonat 187.
— sulfid 327.
— sulfon 330.
Phenyl-chlorpropionat 154.
— chrysofluorenol 730.
Phenylcyclo-hexadien 972.
— hexandiol 972.
— hexanol 583.
— pentanol 582.
Phenyl-cystein 322.
— dibenzylcarbinol 723.
— dichloracetat 153.
— dicumylphenol 733.
— dimethoxytritylsulfon 1146.
Phenyl-dimethylphenylcarbinol 688.
— dimethylphenylsulfid 484, 491, 497.
— dinaphthylcarbinol 735.
— dinaphthylmethyläther 728.
Phenyldinitro-dimethylphenylsulfon 492.
— phenoxyphenyljodoniumhydroxyd 255.
— phenyläther 255.
— phenylsulfon 343.
Phenyldioxy-methylisopropylphenylsulfon 1127.
— naphthylsulfon 1133.
Phenyldioxyphenyl-äthylen, Dimethyläther 1026.
— anthracendihydrid, Diacetat 1061.
— benzylcarbinol, Dimethyläther 1146.
— propylen, Dimethyläther 1027, 1028.
— sulfon 1091, 1108.
Phenyl-diphenylencarbinol 725.
— diphenylylcarbinol 721.
— dithymolylmethan 1049.
Phenylditolyl-carbinol 723.
— phosphat 401.
— vinyläther 700.
Phenyldixenylcarbinol 736.
Phenylenbis-acetonylsulfon 835.
— äthylsulfon 834.
— allylsulfon 835.
— benzylsulfon 835.
— brompropylsulfon 835.
— butylsulfon 835.
— dibrompropylsulfon 835.
— dichlorpropylsulfon 834.
— jodmethylsulfon 835.
Phenylenbismethyl-sulfid 834, 868.
— sulfiddibromid 868.
— sulfiddijodid 868.
— sulfon 834, 868.
— sulfoxyd 868.
Phenylenbis-oxyacetaldehydbisdiäthylacetal 773.
— phenylsulfon 835.
— propylsulfon 834.
Phenylenbissulfon-buttersäure 836.
— essigsäure 835.
— propionsäure 836.
— thioessigsäurediamid 836.
Phenylenbisthioglykolsäure 835.
Phenylenbistrichlormethylsulfid 869.
— sulfoxyd 869.
Phenylendimercaptan 834. 867.

Phenylen-diphosphorigsäure-tetrachlorid 819, 849.
— diphosphorsäure 849.
Phenylendiphosphorsäure-tetra-äthylester 819.
— chlorid 819.
Phenylen-dirhodanid 835.
— dischwefelsäure 781, 819.
— disulfid, polymeres 867.
Phenylenmethyl-sulfidmethyl-sulfoxyd 868.
— sulfoxydmethylsulfiddi-bromid 868.
Phenyl-fenchol, tertiäres 592.
— fluorenol 725.
— flnorenylacetat 725.
— fluorenylcarbinol 726.
— formiat 152.
— galaktosid 152.
— geraniol 591.
— glycerin 1124.
— glykol 907.
Phenylglykol-diacetat 907.
— diformiat 907.
Phenyl-glykosid 152.
— glykosidbromhydrin 152.
— hexahydroresorcin 972.
— hydrochinon 989.
— isoamylalkohol 548, 549.
— isodurylcarbinol 690.
— isovalerianat 154.
— jodphenylcarbinol 681.
— kohlensaures Natrium 157.
— laurinat 154.
— mercaptan 294.
— mercaptide 296.
— mercaptursäure 323.
— metaborat 183.
Phenylmethoxy-naphthyl-carbinol 1041.
— phenylpropylen 699.
— phenylsulfon 871.
— tritylsulfon 1046.
Phenyl-myristinat 154.
— naphthol 710.
Phenylnaphthyl-äther 607, 642.
— carbinol 710.
— sulfid 622, 658.
— sulfon 622, 658.
Phenylnitro-benzyläther 449, 450.
— methylphenylsulfon 373.
— methylphenylsulfonsulfon-säure 373.
— phenyläther 218, 224, 232.
— phenylsulfid 337, 339.
— phenylsulfon 338, 339, 341.
— tritylsulfon 721.
Phenyloxymethyl-cyclohexyl-carbinol 973.
— phenyläthylen 699.
Phenyloxyphenyl-äthan 682, 683, 684, 685.
— äthylen 692, 693, 694, 695.
Phenyloxyphenyl-carbinol 998.
— diphenylenmethan 734.
— fluoren 734.
— oxyphenylcarbinol 1144, 1145.
— propylalkohol 1011.
— sulfon 793, 870.
Phenyl-oxytolyläthan 688.
— palmitat 155.
— pentamethylenglykol 948.
— phenäthyläther 479.
— phenäthylsulfon 478, 479.
— phenol 672, 673, 674.
— phenylacetylenylcarbinol 708.
— phenylpropyläther 504.
— phosphat 178.
— phosphorsäure 178.
— pikrat 291.
— pikrylsulfon 345.
— propargylalkohol 588.
— propiolalkohol 588.
— propionat 154.
— propylacetat 504.
— propylalkohol 502, 503, 508.
— rhodanid 312.
— santalyläther 557.
— schwefelsäure 176.
— schweflige Säure 174.
— selenmercaptan 345.
— stearat 155.
— styryläther 564.
— succinat 155.
Phenylsulfon-acetamidoxim 316.
— acetamidoximbenzyläther 443.
— acetaminopropionsäure 323.
— acetiminoäthyläther 316.
— aceton 307.
— acetondiphenylmercaptol 307.
— acetonimid 307.
— acetonoxim 307.
— acetoxim 307.
Phenylsulfonacetylcarbamid-säure-äthylester 316.
— isoamylester 316.
— isobutylester 316.
Phenylsulfon-acetylharnstoff 316.
— acetylurethan 316.
— äthenylamidoxim 316.
— äthylacetat 302.
— äthylalkohol 301.
— äthylschwefelsäure 302.
— allylessigsäureäthylester 319.
— benzyloximinoessigsäure-nitril 442.
Phenylsulfonbenzylsulfon-äthan 458.
Phenylsulfonbenzylsulfon-methan 458.
— propan 458.
Phenylsulfon-bromessigsäure-bromamid 319.
— butenylbenzol 576.
— buttersäure 317.
— crotonsäure 318.
— cyanformaldoxim 311.
— cyanformaldoximbenzyl-äther 442.
— cyanpentan 317.
— diäthylamin 322.
— *diäthylessigsäurenitril* 317.
— dibromessigsäurenitril 311.
— dichloressigsäurechloramid 311.
— dihydrocamphen 299.
— diisopropylthioessigsäure-amid 318.
Phenylsulfonditbiopropylen-glykol-diisoamyläther 304.
— diphenyläther 304.
Phenylsulfonessigsäure 314.
Phenylsulfonessigsäure-äthyl-ester 315.
— amid 315.
— chlorid 315.
— nitril 316.
Phenylsulfon-iminopropan 307.
— isobuttersäure 317.
— isocrotonsäure 318.
— menthan 299.
— naphthalintetrahydrid 580.
Phenylsulfonnaphthylsulfon-aceton 661.
— acetonoxim 661.
— oximinopropan 661.
— propan 659.
Phenylsulfonoximino-essig-säureamid 311.
— essigsäurenitril 311.
— propan 307.
Phenylsulfon-phenylbutylen 576.
— phenylpropan 508.
— propionsäure 316, 317.
— propylalkohol 302.
— sulfonal 307.
— thioessigsäureamid 316.
— tolylsulfonaceton 421.
— tolylsulfonäthan 419.
— tritanol 1044.
Phenylsulfoxydessigsäure 314.
Phenyltetra-hydronaphthyl-sulfon 580.
— methylenglykol 943.
Phenylthio-acetal 306.
— acetaminopropionsäure 323.
— acetessigsäureäthylester 322.
— aceton 306.

Phenylthioaceton-diphenylmercaptol 307.
— schweflige Säure 307.
Phenylthio-aminopropionsäure 322.
— benzylthiopropionsäure 463.
Phenylthiobisphenylsulfonäthan 310.
— methan 309.
— propan 308.
Phenylthio-chloressigsäure 319.
— crotonsäure 318.
— dimethylacrylsäure 319.
— essigsäure 313.
— fumarsäurediäthylester 319.
— glykolsäure 313.
Phenylthioglykolsäure-äthylester 314.
— amid 314.
— chlorid 314.
— dibromid 314.
Phenylthio-harnstoffcarbonsäuremethoxyphenylester 777.
— isocrotonsäure 318.
— lävulinsäureäthylester 322.
— methyläthylacrylsäure 319.
— naphthylsulfonaceton 660.
— phenol 674.
— phosphat 180.
— phosphorsäure 180.
— styrol 564.
— vinylbenzol 564.
Phenylthymyläther 536.
Phenyltolyl-äther 353, 377, 394.
— äthylalkohol 687, 688.
— carbinol 686.
— carbonat 398.
— disulfid 425.
— disulfon 426.
— phosphat 401.
— phosphorsäure 401.
— sulfid 371, 388, 418.
— sulfon 371, 418.
Phenyltrichloracetat 154.
Phenyltrimethylphenyl-carbinol 689.
— sulfid 521.
Phenyltrinitrophenylsulfon 345.
Phenyltrioxyphenyl-carbinol, Derivate 1167.
— sulfon 1158.
Phenyltrityl-äther 716.
— carbinol 732.
— sulfon 721.
Phenylurethan 159.
Phenylvinyl-alkohol 563, 564.
— naphthyläther 607.
Phenylxanthogen-säure 161.
— säurephenylester 312.
Phenylxenylcarbinol 721.
Phlorein 1100.
Phloroglucid 1099.
Phloroglucid-äthyläther 1100.
— methyläther 1100.
— methyläthertetraacetat 1100.
— pentaacetat 1100.
— pentamethyläther 1100.
Phloroglucin 1092; (Bezeichnung) 3.
Phloroglucin-äthyläther 1102.
— äthylätherdiacetat 1104.
— diäthyläther 1103.
— diäthylätheracetat 1103.
— dibenzyläther 1103
— dimethyläther 1101.
— methyläther 1101.
— methylätherdiacetat 1103.
— methylätherdiäthyläther 1103.
— triacetat 1104.
— triäthyläther 1103.
— tribenzyläther 1103.
— tricarbonsäuretriäthylester 1104.
— trikohlensäuretriäthylester 1104.
— trimethyläther 1101.
— triphenyläther 1103.
— vanillein 1209.
Phloroglucit 1068.
Phlorol 471.
Phosphorigsäure-bisdikresoxyisopropylester 354, 395.
— dikresoxyisopropylester 354, 378, 395.
— diphenoxyisopropylester s. Glycerindiphenylätherphosphit.
— diphenylesterchlorid 177.
— diphenylesterdiisobutylamid 177.
— methoxyallylphenylester 967.
— naphthylester 610, 647.
— naphthylesterdichlorid 610, 647.
— phenoxykresoxyisopropylester 395.
— phenylesterbisdiisobutylamid 177.
— phenylesterdichlorid 177.
— triphenylester 177.
— tripseudocumylester 511.
— trischlorphenylester 187.
— trismethoxyphenylester 781.
— tritolylester 381, 401.
Phosphorsäureäthylester-bisnitrophenylester 237.
— dinaphthylester 611.
Phosphorsäureäthylester-diphenylester 179.
— phenylester 178.
— phenylesteramid 180.
— phenylesterchlorid 179.
— propylesterphenylester 178.
Phosphorsäurebischlor-naphthylester 649.
— phenylester 188.
— phenylesteramid 188.
— phenylesterchlorid 188.
Phosphorsäurebis-methoxyphenylester 782.
— methoxyphenylesterchlorid 782.
— nitrophenylester 237.
— trichlorphenylester 193.
Phosphorsäure-carvacrylester, Kaliumsalz 531.
— chlornaphthylester 649.
chlorphenylester 188.
— chlorphenylesterdichlorid 188.
— chlortrichlormethylphenylesterdichlorid 380.
— diäthylesternaphthylester 611, 647.
— diäthylesterphenylester 178.
— diäthyltrichlormethylnaphthylester 667.
— dibenzylester 439.
— dibromtrichlormethylphenylesterdichlorid 361.
— dichlortrichlormethylphenylesterdichlorid 360.
— dijodtrichlormethylphenylesterdichlorid 364.
— dinaphthylester 647.
— dinaphthylesteramid 648.
— diphenylester 178.
Phosphorsäurediphenylester-amid 180.
— chlorid 179.
— chloriddibromid 180.
— diäthylamid 180.
— diisobutylamid 180.
— trichlorid 180.
Phosphorsäuredithymyl-ester 539.
— esterchlorid 539.
Phosphorsäureditolylesteramid 402.
Phosphorsäuremethoxy-allylphenylester 967.
— phenylester 782.
— phenylesterdichlorid 782.
— propenylphenylester 959.
Phosphorsäuremethyl-esterbistrichlorphenylester 193.
— esterdibenzylester 439.
— trichlormethylphenylesterdichlorid 485.

Phosphorsäurenaphthyl-ester 610, 647.
— esterdichlorid 611, 648.
Phosphorsäure-nitrophenylester 237.
— oxyphenylester 782.
— pentachlorphenylester 196.
— phenylester 178.
Phosphorsäurephenylester-amid 180.
— diamid 180.
— dichlorid 179.
— dichloriddibromid 180.
— ditolylester 401.
— tetrachlorid 180.
— tolylester 401.
— tolylesterchlorid 401.
Phosphorsäure-thymylester 539.
— thymylesterdichlorid 539.
— tolylester 401.
— tolylesterdichlorid 401.
— tribenzylester 430.
— tricarvacrylester 531.
— trichlormethylnaphthylesterdichlorid 667.
— trinaphthylester 611, 647.
— trinaphthylesterdichlorid 648.
— triphenanthrylester 706.
— triphenylester 179.
— triphenylesterdibromid 180.
— triphenylesterdichlorid 179.
— trisäthoxyphenylester 782.
— trisamylphenylester 549.
— trisantalylester 558.
— trisbenzylphenylester 676.
— trisbromphenylester 201.
— trisbromthymylester 541.
— trischlornaphthylester 649.
— trischlorphenylester 188.
— trisdichlormethylphenylester 360.
— trisdimethylphenylester 482, 488.
— trismethoxyallylphenylester 967.
— trismethoxyphenylester 782.
— trisnitrophenylester 222, 237.
— trisoxyphenylester 810, 849.
— trithymylester 539.
— tritolylester 358, 401.
— tritolylesterdichlorid 358, 381, 401.
Photoanethol 1023.
Phthalalkohol 910.
Phytin 1197.
Phytinsäure 1197.
Picylencarbinol 729.
Pigmentechtrot 638.
Pikamar 1120.
Pikrate 275.
Pikratol 276.
Pikrinsäure 265.
Pikrinsäure-äthyläther 290.
— benzyläther 433.
— bromnitrophenyläther 291.
— dinitrophenyläther 291.
— isoamyläther 290.
— isobutyläther 290.
— jodäthyläther 290.
— jodphenyläther 291.
— methyläther 288.
— nitrobenzyläther 451.
— nitrophenyläther 291.
— phenyläther 291.
— propyläther 290.
Pikryl-acetat 291.
— ätherglykolsäureäthylester 291.
— dijodmethylphenyläther 364.
— dimethylnaphthyläther 669.
— mercaptan 344.
— rhodanid 345.
Pimelinsäuredimenthylester 35.
Pinen, Alkohol $C_{11}H_{18}O$ aus — 102.
Pinen-glykol 754.
— hydrat 69.
Pinenol 101.
Pinit 1193.
Pino-campheol 69, 70.
— camphylxanthogensäuremethylester 70.
— carveol 99.
Pinolhydrat 752.
Pinolhydrat-dibromid 748.
— dichlorid 748.
Pinolol 67.
Pinol-tetrabromid 28.
— tribromid 28.
Pinophorylalkohol 50.
Pinylalkohol 99.
Prehnitenol 546.
Propan-dithioldibenzyläther 458.
— sulfonsäurephenylester 176.
Propargylphenyläther 145.
Propenyl- s. auch Allyl-.
Propenyl-anisol 565, 566 (vgl. 1285).
— cyclohexanol 50.
— naphthols, Äther des — 682.
— phenetol 565, 566, 569.
— phenol 565, 566.
— veratrol 956.
Propionsäure-benzylester 436.
— bornylester 79, 82.
— chlordibromphenylester 203.
Propionsäuredibrom-brommethylphenylester 362.
— nitrophenylester 248.
— phenylester 202.
Propionsäuredichlor-bromnitrophenylester 245.
— bromphenylester 201.
— phenylester 189.
Propionsäure-isobornylester 88.
— menthylester 33.
— naphthylester 644.
— pentachlorphenylester 196.
— phenylester 154.
— tribromnitrophenylester 248.
— tribromphenylester 205.
— trichlornitrophenylester 242.
— trichlorphenylester 192.
Propionyloxyphenanthren 707.
Propyl-äthoxyphenylcarbinol 942.
— anthranolpropyläther 709.
— benzyläther 431.
— benzylcyanisothioharnstoff 461.
— borneol 95.
— brenzcatechin 920.
— camphanol 95.
— carvacrylcarbinol 554.
— carveol 103.
— cycloheptanol 24.
— cyclohexanol 20.
— dijodphenyläther 210, 211.
— dimethylphenylcarbinol 552.
— dimethylphenylsulfon 491.
— dinitrophenyläther 255.
— diphenylcarbinol 689.
— dithiocarbamidsäurebenzylester 461.
Propylen-bisnaphthylsulfon 659.
— bisphenylsulfon 302.
— bistolylsulfon 371, 419.
— dieugenol 965.
Propylenglykolbismethoxyallylphenyläther 965.
— phenyläther 773.
Propyliden-acetessigsäurementhylester 40.
— bisacetessigsäuredimenthylester 41.
Propyl-isopropylphenylcarbinol 553.
— menthyläther 31.
— methoxyphenylcarbinol 942.
— naphthyläther 607, 641.
— naphthylsulfon 622, 658.
Propylnitro-dihydroanthranyläther 698.
— methylphenyläther 365.
— phenyläther 232.

Propylnitrophenyläther 232.
Propylnopinol 94.
Propylolcyclo-butan 15.
— hexan 20.
— propan 10.
Propyloxy-styrol 564.
— tritan 716.
— vinylbenzol 564.
Propylpentachlorphenyl-äther 195.
— carbonat 196.
Propyl-phenol 499, 500.
— phenoxypropylmalonsäure 169.
Propylphenyl-äther 142.
— carbinol 522.
— carbonat 157.
— sulfon 298.
Propyl-pikrat 290.
— pyrogallol 1119.
— styryläther 564.
— thymyläther 536.
— tolyläther 352, 376, 393.
— tolylsulfon 370, 417.
— tribromphenyläther 205.
— trijodphenyläther 212.
— trimethylphenylcarbinol 554.
— trinitrophenyläther 290.
— trityläther 716.
Pseudocumenol 509.
Pseudocumenoxy-acetaldehyddiäthylacetal 511.
— acetaldehydhydrat 510.
— acetaldoxim 511.
— propionaldehyddiäthylacetal 511.
— propionsäure 511.
Pseudocumyl-äthylalkohol 551.
— mercaptan 517.
Pseudocumylsulfon-acetamidoxim 518.
— diäthylessigsäurenitril 518.
— essigsäure 517.
— essigsäurenitril 518.
Pseudo-eugenol 969.
— eugenolmethyläther 969.
— onocerinsäure 973.
— phenole (Bezeichung) 109.
— thebaol 1140.
— thebaolacetat 1140.
Pulegensäureglykol 749.
Pulegol 65.
Pulegomenthol 42.
Pulegon, Äthyläther seiner Enol-Form 97.
Pulegon, Menthanol aus — 25; Pulenol aus — 22.
Pulenenol 50.
Pulenol 22.
Purpuro-gallin 1076.
— gallintrimethyläther 1077.
— gallon 1077.
Pyrenhydrochinon 1041.
Pyrethrol 586.
Pyrocatechin 759.
Pyrocatechusäure 759.
Pyrogallochinon 1076.
Pyrogallol 1071; (Bezeichnung) 3.
Pyrogallol-acetat 1082.
— äthyläther 1082.
— äthylätherdiessigsäure 1084.
— äthylätherdiglykolsäure 1084.
— benzein 1080.
Pyrogallolcarbonsäure-äthylester 1083.
— diäthylamid 1083.
— methylester 1083.
Pyrogallol-cyanid 1081.
— diacetat 1082.
— diäthyläther 1082.
— diäthylätheressigsäure 1084.
— diäthylätherglykolsäure 1084.
— dicarbonsäurediäthylester 1083.
— diessigsäure 1084.
— diglykolsäure 1084.
— dikohlensäurediäthylester 1083.
— dimethyläther 1081.
Pyrogalloldimethyläther-acetat 1082.
— carbonsäureäthylester 1083.
— carbonsäureamid 1083.
— kohlensäureäthylester 1083.
— kohlensäureamid 1083.
Pyrogallol-essigsäure 1084.
— glykolsäure 1084.
Pyrogallolkohlensäure-äthylester 1083.
— diäthylamid 1083.
— methylester 1083.
Pyrogallol-methyläther 1081.
— methylätherdiacetat 1083.
— schwefelsäure 1084.
— triacetat 1083.
— triäthyläther 1082.
Pyrogalloltricarbonsäure-triäthylester 1083.
— triamid 1083.
— trimethylester 1083.
Pyrogallol-triessigsäure 1084.
— triglykolsäure 1084.
Pyrogalloltrikohlensäure-triäthylester 1083.
— triamid 1083.
— trimethylester 1083.
Pyrogallol-trimethyläther 1081.
— vanillein 1209.
Pyrogallussäure 1071.
Pyrogentisinsäure 836.

Q.

Quebrachit 1193.
Quercin 1198.
Quercinit 1198.
Quercit 1186; Trichlorhydrin 741.
Quercitacetat 1187.
Quercitan 1187.
Quercitanchlorhydrin 1187.
Quercit-butyrat 1187.
— chlorhydrin 1151.
— diacetat 1187.
— distearat 1188.
— pentaacetat 1187.
— pentabutyrat 1188.
— pentanitrat 1188.
— tetraacetat 1187.
— triacetat 1187.
— tributyrat 1187.

R.

Reimer-Tiemannsche Reaktion 107.
Resinit 108.
Resorcein 886.
Resorcin 796; (Bezeichnung) 2.
Resorcin-acetat 816.
— äthyläther 814.
— bisbrombutyrat 816.
— bisbromisobutyrat 816.
— bisbromisovalerianat 816.
— bisbrompropionat 816.
— bisdinitrophenyläther 815.
— bistrichlorvinyläther 816.
— carbonat, polymeres 813.
— carbonsäurediäthylamid 816.
— diacetat 816.
— diäthyläther 814.
— dibenzyläther 815.
— dibuttersäure 818.
Resorcindicarbonsäure-bisdiäthylamid 817.
— diäthylester 817.
— diamid 817.
— dimethylester 817.
Resorcin-diessigsäure 817.
— diessigsäurebisoxymethylamid 818.
— diessigsäurediamid 818.
— diglykolsäure 817.
— diisoamyläther 815.
— diisobuttersäure 818.
— diisovaleriansäure 818.
Resorcindikohlensäure-bisdiäthylamid 817.
— diäthylester 817.
— diamid 817.
— dimethylester 817.
Resorcin-dimethyläther 813.
— diphenyläther 815.
— diphosphorigsäuretetrachlorid 819.

Resorcindiphosphorsäure-tetraäthylester 819.
tetrachlorid 819.
Resorcin-dipropionsäure 818.
– dipropyläther 815.
– dischwefelsäure 819.
– essigsäure 817.
– glykolsäure 817.
– indophan 832.
Resorcinkohlensäure-äthylidenhydrazid 817.
– diäthylamid 816.
hydrazid 817.
– ureid 817.
Resorcinmethyl-äther 813.
ätheracetat 816.
ätheressigsäure 817.
ätherfumarsäurediäthylester 818.
ätherphenylvinyläther 815.
äthyläther 814.
isobutyläther 815.
– propyläther 815.
Resorcin-oxalat, polymeres 812.
– oxalein 811.
– oxaleintrisulfonsäure 811.
– schwefelsäure 819.
Resorcylanthranol, Triacetat 1149.
Reten-fluorenalkohol 701.
– hydrochinon 1039.
Rhamnosedibenzylmercaptal 459.
Rhodan-benzol 312.
– essigsäurephenylester 163.
naphthalin 662.
toluol 372, 422, 460.
Rohsantalol 555.
Rubbadin 175.
Rufol 1032.

S.

Sabinaglycerin 1070.
Sabinen-alkohol 1285.
glykol 754.
– hydrat 69.
Sabinol 98.
Sabinolglycerin 1070.
Säurealizaringranat R 808.
Salicylalkohol 891; (Bezeichnung) 4.
Saligenin 891; (Bezeichnung) 4.
Saligenin-dimethyläther 893.
– glykolsäure 893.
Saliretazin 892.
Saliretin 892.
Salireton 892.
Salpetersäure-benzylester 439.
– nitrobenzylester 452.
– tetrabrommethylchinitrol 363.
Salpetrigsäurebenzylester 439.
Sanatol 349.
Santalen, Alkohol $C_{15}H_{26}O$ aus — 104, 105.
Santalensäure 556.
Santalensäuremethylester 557.
Santalol 555, 558.
Santalolglycerin 1071.
Santalyl-acetat 557, 558.
– formiat 557.
Santen-glykol 751.
– hydrat 53.
Santenol 52, 53.
Santenonalkohol 53.
Sapocarbol 349.
Sappanin 1166.
Saprol 349.
Schwefelsäureäthylester-methoxymethylphenylester 880.
– methoxyphenylester 848.
– nitrophenylester 222.
Schwefelsäure-benzylester 439.
– bornylester 81, 85.
– carvacrylester, Kaliumsalz 531.
fenchylester 71.
– menthylester 41.
– methoxyallylphenylester 967.
methoxyphenylester 781, 819.
– methoxypropenylphenylester 959.
– methylestermethoxymethylphenylester 880.
naphthylester 647.
– oxyphenylester 781, 819, 848.
– phenylester 176.
thymylester, Kaliumsalz 539.
tolylester 358, 401.
Schwefelschwarz 253.
Schwefligsäurephenylester 174.
Scyllit 1197.
Sebacinsäuredimenthylester 35.
Seleno-cyansäurebenzylester 470.
cyansäurenitrobenzylester 470.
hydrochinonäthyläther 869.
– kresol 427.
– naphthol 626.
– phenol 345.
– phosphorsäuretrischlorphenylester 188.
Selenoschwefelsäure-benzylester 439.
nitrobenzylester 449, 450, 452.
Selenyldiresorcin 1108.
Semicarbazinocrotonsäurementhylester 40.
Senfölameisensäure-benzylester 437.
– phenylester 160.
– tolylester 356, 398.
Sennit 1193.
Sesquiterpen-alkohole 103.
– campher 103.
Silveterpin 744.
Silveterpineol 55.
Silveterpineol, Trioxy-Verbindung aus — 1068.
Sobrerole 752.
Sobrerythrit 1152.
Solutol 349.
Solveol 349.
Sorbinsäurementhylester 34.
Stearinsäure-bornylester 79, 83.
– menthylester 34.
– nitrophenylester 220.
– phenylester 155.
– santalylester 557.
– tolylester 397.
Stilbenyl-ätherglykolsäure 693.
– oxyessigsäure 693.
Stycerin 1124.
Styphnate 831.
Styphninsäure 830.
Styrolenalkohol 907.
Styron 570.
Styryl-acetat 564.
– carbinol 570.
Suberol 10.
Suberonpinakon 756.
Suberylalkohol 10.
Sulfhydryl- s. auch Mercapto-.
Sulfhydryl-äthylbenzol 478.
– anthracen 703.
– benzol 294.
– bisnitrophenylpropan 687.
– diäthylbenzol 545.
dimethylbenzol 491, 493, 494, 497.
diphenyl 674.
– ditan 681.
– methylbenzol 370, 388, 416, 453.
– methylisopropylbenzol 532, 543.
– naphthalin 621, 657.
– trimethylbenzol 517, 521.
Sulfobenzid 300.

T.

Tanacetyl- s. auch Thujyl-.
Tanacetylalkohol 68.
Tanninorange 638.
Teresantalol 100.
Terpilenol 56, 63.

Terpin 745, 747.
Terpinenol 55, 60.
Terpinenterpin 744.
Terpineol 56, 57, 58, 59, 61, 62.
Terpineoldibromid 26, 43.
Terpinhydrat 745.
Terpinol 56, 62.
Terpinylacetat 60.
Terpol 63.
Tetraacetoxynaphthalin 1162.
Tetraacetyl-borneolglykosid 78.
— glykooxyphenylpropylalkohol 925.
— mentholglykosid 32.
— naphtholglykosid 644.
— naphthylglykosid 644.
— phenylgalaktosid 152.
— phenylglykosid 152.
— purpurogallin 1077.
Tetraäthylphenol 555.
Tetrabenzyltetramethylenglykol 1060.
Tetrabrom-acetoxybenzylnitrit 901.
— acetoxymethylbenzol 363, 384, 409, 410.
— äthylphenyläther 150, 154.
— bismethoxyphenylbutan 1013.
— brenzcatechin 786.
Tetrabrombrenzcatechin-diacetat 786.
— dimethyläther 786.
— essigsäure 787.
— methyläther 786.
Tetrabrombrommethoxyacetoxymethylbenzol 876.
Tetrabromdiacetoxy-äthylbenzol 905.
— dimethylbenzol 910.
— methylbenzol 876, 895, 900.
— stilbendibromid 1002.
— tetramethyldibenzyläther 936, 942.
— tetramethyldibenzylsulfid 938.
Tetrabrom-diäthoxydiphenylsulfid 865.
— diäthylcyclohexadiendiol 758.
— dibrenzcatechin 1166.
Tetrabromdimethoxy-diphenylsulfid 865.
— diphenylsulfoxyd 865.
— propylbenzol 923.
— stilbendibromid 1002.
Tetrabromdimethoxytetramethyldibenzyl-äther 941.
— disulfid 939.
— sulfid 938.
Tetrabromdimethyldiphenyläther 383.
Tetrabromdinitro-dioxyditan 998.
— diphenyldisulfid 342.
— diphenylsulfid 342.
Tetrabromdioxy-äthylbenzol 905.
— benzhydrol 1136.
— diacetoxydibenzyle 1171.
— dimethoxydibenzyl 1167, 1171.
— dimethylbenzol 909, 918.
— dimethyldiphenylmethan 1012.
— diphenyl 989, 992.
— diphenyldisulfid 865.
— diphenylsulfon 865.
— ditan 996.
— hexamethyldiphenylmethan 1019.
— methoxyditan 1136.
— methoxytritan 1146.
— methylbenzol 873, 876, 895, 900.
— naphthalin 984.
— stilben 1025.
— stilbendibromid 1002.
— tetramethoxydiphenyl 1201.
Tetrabromdioxytetramethyldibenzyl 1018.
— dibenzyläther 935, 941.
— dibenzylsulfid 938.
— diphenylmethan 1016, 1017.
Tetrabromdioxy-tritan 1043.
— tritanol 1146.
— tritylbromid 1043.
— tritylchlorid 1043.
Tetrabrom-diresorcin 1163, 1165.
— guajacol 786.
— hydrochinon 854.
Tetrabromhydrochinonbrommethyl-äther 855.
— ätheracetat 855.
Tetrabrom-hydrocörulignon 1201.
— kresol 362, 363, 383, 384, 409.
— kresorcin 873.
— leukorosolsäure 1147.
— menthanol 28.
— mesitol 521.
Tetrabrommethoxyacetoxyäthylbenzol 905.
— dimethylbenzol 909.
— methylbenzol 895, 900.
— propylbenzol 923.
Tetrabrommethoxy-äthoxypropylbenzol 923.
— methylbenzol 363, 384.
— propenylbenzol 565.
— propylbenzol 499, 501, 502.
Tetrabrommethyläthylcyclohexadiendiol 758.
Tetrabrommethyl-chinitrol 363, 384, 409.
— methoäthylcyclohexanol 28.
Tetrabrom-naphthol 652.
— nitrophenol 248.
Tetrabromoxy-acetoxyäthylbenzol 905.
— acetoxydimethylbenzol 909, 914.
— acetoxymethylbenzol 895, 900.
— äthoxydimethylbenzol 909.
— äthylbenzol 471, 473.
— benzylacetat 895, 900.
— benzylalkohol 895, 900.
— benzylbromid 364, 384, 410.
— benzylchlorid 410.
— benzylmercaptan 901.
— benzylnitrit 900.
— dibenzyl 683.
— dimethoxypropylbenzol 1122.
— dimethylbenzol 482, 483, 489, 496.
— methoäthenylbenzol 573.
Tetrabromoxymethoxy-acetoxypropylbenzol 1123.
— äthylbenzol 905.
— dimethylbenzol 909, 918.
— methylbenzol 895, 900.
— propylbenzol 923.
Tetrabromoxy-methylbenzol 362, 363, 383, 384, 409.
— naphthalin 652.
— phenoxyessigsäure 787.
— propylbenzol 501.
— styrol 562.
— sulfhydrylmethylbenzol 901.
— trimethylbenzol 516, 521.
— vinylbenzol 562.
Tetrabrom-phenol 206.
— phenoxyäthan 150, 154.
— phenylacetat 206.
— phloroglucidpentamethyläther 1100.
— pseudocumenol 516.
— resorcin 822.
— saligenin 895.
— saligenindiacetat 895.
— tetraacetoxydibenzyle 1172.
— tetraoxydibenzyle 1171.
— tetraoxydiphenyl 1163, 1165, 1166.
— trioxyditan 1136.
— trioxytritan 1146.
— veratrol 786.
— xylenol 482, 483, 489, 496.
Tetracarvacrylorthosilicat 531.
Tetrachloracetoxymethylbenzol 405.

Tetrachlor-anisol 193.
- benzpinakon 1058.
benzylalkohol 445.
bisäthoxyphenyläthan 1000.
bisdichloroxyphenyläthan 1001.
bismethoxyphenyläthan 1000.
bismethoxyphenylamylen 1029.
brenzcatechin 784.
Tetrachlorbrenzcatechin-diacetat 784.
- dimethyläther 784.
methyläther 784.
Tetrachlorbrom-acetoxymethylbenzol 406.
dioxystilben 1025.
kresol 406.
oxymethylbenzol 406.
Tetrachlordiacetoxy-benzhydrylacetat 1136.
methylbenzol 898.
- stilben 1024.
tolan 1032.
Tetrachlordiäthoxy-diacetoxydibenzyl 1171.
— dibenzyl 1000.
Tetrachlordibromdioxy-dibenzyl 1002.
-- stilben 1025.
Tetrachlordimethoxy-diacetoxydibenzyl 1171.
dibenzyl 1000.
Tetrachlordinitrodiphenyl-disulfid 342.
sulfid 342.
Tetrachlordioxy-acetoxyditan 1136.
benzhydrol 1136.
benzhydrylacetat 1136.
benzoinmethyläther 1024.
diacetoxydibenzyle 1170.
diäthoxydibenzyl 1170.
dibenzyl 1000.
dimethoxydibenzyle 1170.
diphenyl 989, 992.
diphenylsulfon 864.
ditan 995.
methoxyditan 1136.
methylbenzol 872, 875. 898.
naphthalin 987.
stilben 1024.
stilbendibromid 1002.
stilbendichlorid 1000.
-- tolan 1031.
tolandichloriddibromid 1002.
- tolantetrachlorid 1001.
Tetrachlor-guajacol 784.
— hydrochinon 851.
Tetrachlorhydrochinonbisdimethylvinylacetat 852.
Tetrachlorhydrochinon-brommethylätheracetat 852.
chlormethylätheracetat 852.
diacetat 852.
dibutyrat 852.
dicaprylat 852.
dilaurinat 852.
dimethylvinylacetat 852.
- dipropionat 852.
Tetrachlor-kresol 382, 404.
kresorcin 872.
· methoxydiacetoxyditan 1136.
· methoxymethylchinitrol 898.
· methylchinitrol 405.
Tetrachloroxy-acetoxymethylbenzol 898.
äthoxymethylbenzol 898.
· benzalchlorid 382.
benzylacetat 898.
— benzylalkohol 898.
— benzylbromid 406.
- benzylchlorid 405.
- methoxymethylbenzol 898.
- methylbenzol 382, 404.
— methylchinitrol 898.
Tetrachlor-phenetol 193.
-- phenol 193.
phenylacetat 193.
- phenylpentachlorphenylcarbonat 196.
- resorcin 820.
tetraacetoxydibenzyle 1171.
tetraoxynaphthalin 1163.
-- triacetoxyditan 1136.
trioxyditan 1136.
· · veratrol 784.
Tetraguajac-chinon 770.
hydrochinon 770.
hydrochinondiacetat 771.
· hydrochinondimethyläther 771.
Tetrahydro-carveol 26.
cuminalkohol 65.
eucarveol 24.
fenchen 70.
isocampher 45.
naphthohydrochinon 970.
naphthol 578, 579, 580.
· naphthylacetat 579.
— naphthylcarbonat 580.
Tetrahydronaphthylen-bromhydrin 580.
-- chlorhydrin 580.
- glykole 970, 971.
-- jodhydrin 580.
— metaglykol 970.
Tetrahydro-naphthylphenol 700.
-- naphthylxanthogensäure 580.
— phenol 48, 49.
Tetrajoddioxydiphenylsulfon 865.
Tetrakisäthylthiohydrochin 1199.
Tetrakisbenzylsulfon-butan 458.
hexan 459.
methylheptan 459.
Tetrakisbenzylthio-butan 458.
hexan 459.
pentan 459.
Tetrakis-butylphenylorthosilicat 525.
chloräthoxyphenyläthylen 1184.
chlormethoxyphenyläthylen 1184.
chlorphenyläthylenglykol 1058.
oxymethylphenyläthylen, Tetraalkyläther 1185.
oxyphenyläthan 1182.
- oxyphenyläthylen 1183; Tetraalkyläther 1184.
phenylsulfonhexan 306.
· phenylthioäthan 306.
phenylthiohexan 306.
Tetramenthylorthosilikat 41.
Tetramethoxy-benzhydrol 1190.
diacetoxydiphenyl 1200.
diphenyl 1164.
diphenylsulfid 1092.
· diphenylsulfoxyd 1092.
tolandibromid 1175.
tritanol 1192.
Tetramethyl-apionol 1153.
benzhydrol 690.
bicycloheptanol 93.
cycloheptandiol 750.
cyclopentanol 23.
dichlormethylcyclohexadienol 101.
diphenyldisulfid 498.
diphenyldisulfon 498.
diphenylsulfid 521.
diphenylsulfon 498.
Tetramethylenglykoldiphenyläther 147.
Tetramethyl-hexaphenyldiäthyläther 723.
hydrobenzoin 1018.
isohydrobenzoin 1018.
methylolcyclopentan 45.
phenol 546, 547.
phenyläthylalkohol 552.
Tetranaphthyl-orthosilicat 611, 648.
- orthotitanat 611, 648.
Tetranitro-anisol 293.
- diäthoxydimethyldiphenyl 1010.
Tetranitrodimethoxydimethyldiphenyl 1010.

Tetranitrodimethoxy-diphenyl 993.
— diphenyldisulfid 834.
— diphenylsulfid 796, 834.
Tetranitro-dimethyldiphenyldisulfid 389.
dinaphthylcarbinol 728.
dioxydiphenyl 990, 992.
dioxydiphenylsulfon 867.
diphenyläther 255, 291.
diphenyldisulfid 344.
diphenylsulfid 343.
diphenylsulfon 343.
— diresorcin 1164.
— hydrochinondiisobutyläther 859.
— kresol 388.
naphthol 620, 621.
— oxymethylbenzol 388.
— oxynaphthalin 620, 621.
— phenetol 293.
— phenol 292, 293.
— resorcin 833.
— resorcinäthyläther 833.
— resorcinmethyläther 833.
— resorcinoxalein 811.
— sulfobenzid 343.
— tetraoxydiphenyl 1164.
Tetraoxy-äthyldiphenylmethan, Trimethyläther 1173.
— allylbenzol, Tetramethyläther 1161.
— anthracen, Tetraacetat 1176, 1177.
— benzhydrylnaphthalin 1182.
— benzol 1153, 1154, 1155.
— butylbenzol, Trimethyläther 1161.
— diäthylbenzol, Di- und Tetraacetat 1161.
— dibenzyl 1168; Derivate s. auch 1167, 1169 ff.
— dihydronaphthalin 1162.
— diisopropylbenzol, Tetraacetat 1161.
dimethoxydibenzyl 1203.
dimethoxydimethyldiphenylmethan 1203.
— dimethoxydiphenylmethan 1202.
dimethylbenzol 1159.
dimethyldibenzyl 1174.
— dimethyldiphenyl 1173.
dimethyldiphenylmethan 1174.
— dinaphthyl 1181.
dinaphthylmethan 1182.
— diphenyl 1163, 1164, 1166.
— diphenylacenaphthen, Dimethyläther 1182.
— diphenylmethan 1166, 1167.
— diphenylsulfid 1092.
Tetraoxy-ditan 1166, 1167.
— ditolyl 1173.
— hexamethyldiphenylmethan 1174.
methylanthracen, Tetraacetat 1177.
methylbenzol 1158.
methyldiphenyl 1167.
— naphthalin 1162.
naphthalindihydrid 1162.
— naphthalintetrahydrid 1161.
— phenylpropylen, Dimethylätherdiacetat 1161; Tetramethyläther 1161.
— propenylbenzol, Dimethylätherdiacetat 1161.
— propylbenzol, Derivate 1160.
stilben, Tetramethyläther 1174, 1175.
— tetracumylbutan 1183.
— tetrahydronaphthalin 1161.
— tetrakismethoxyphenylbutan 1210.
tetramethyldiphenylmethan 1174.
tetraphenyläthan 1183.
tetraphenyläthylen 1184.
tetraphenylbutan 1183.
tolan, Tetramethyläther 1176.
toluol 1158.
triphenylmethan 1178.
— tritan 1178.
Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$ 1151.
— $C_nH_{2n-2}O_4$ 1153.
— $C_nH_{2n-6}O_4$ 1153.
— $C_nH_{2n-8}O_4$ 1161.
— $C_nH_{2n-10}O_4$ 1162.
— $C_nH_{2n-12}O_4$ 1162.
— $C_nH_{2n-14}O_4$ 1163.
— $C_nH_{2n-16}O_4$ 1174.
— $C_nH_{2n-18}O_4$ 1176.
— $C_nH_{2n-20}O_4$ 1178.
— $C_nH_{2n-22}O_4$ 1178.
— $C_nH_{2n-26}O_4$ 1181.
— $C_nH_{2n-28}O_4$ 1182.
— $C_nH_{2n-30}O_4$ 1182.
— $C_nH_{2n-32}O_4$ 1183.
— $C_nH_{2n-72}O_4$ 1185.
Tetraoxyxylol 1159.
Tetraphenoxyhydrochinon 1199.
Tetraphenyl-äthylalkohol 732.
— äthylenglykol 1058.
— bisoxyphenylxylol 1068.
— cyclohexadiendiol 1065.
— cyclohexandiol 1063.
— cyclopentandiol 1063.
— cyclopentenol 736.
— erythrit 1183.
— orthosilicat 182.
— orthotitanat 183.
Tetraphenyl-propylalkohol 733.
tetramethylenglykol 1059.
— xylylenglykol 1067.
Tetrathiophosphorsäuretriphenylester 182.
Tetrathymyl-orthosilicat 539.
— orthotitanat 539.
Tetratolyl-orthosilicat 358. 381, 402.
— orthotitanat 381, 402.
Thebaol 1141.
Thebaolacetat 1141.
Thianisoinsäure 568.
Thio-acetamidphenyläther 310.
äpfelsäuredibenzylester 438.
Thioallophansäure-benzylester 460.
— phenylester 160, 312.
tolylester 356.
Thio-benzhydrol 681.
— borneol 90.
— brenzcatechin 793.
Thiobrenzcatechin-äthyläther 793.
— diäthyläther 793.
dimethyläther 793.
— essigsäure 794.
— methyläther 793.
methylätherphenyläther 793.
— oxyphenyläther 794.
Thio-buttersäurephenylester 310.
carbäthoxycarbamidsäurephenylester 160.
Thiocarbamidsäure-benzylester 460.
dioxyphenylester 1092.
— menthylester 36.
— nitrobenzylester 468, 469.
— phenylester 161, 312.
Thio-carbaminyldithiocarbamidsäurebenzylester 462.
— carvacrol 532.
Thiocyansäure-benzylester 460.
brombenzylester 457.
— chlorbenzylester 466.
chlorphenylester 328.
— dibromoxybenzylester 896. 901.
— dibromoxydimethylbenzylester 938.
— dimethylbenzylester 521.
— dinitrophenylester 343.
— jodbenzylester 467.
— naphthylester 662.
— nitrobenzylester 468, 469.
— nitrophenylester 337, 340.
— nitrotritylester 721.
— phenäthylester 478.
phenylester 312.

Thiocyansäure-tolubenzylester 485, 494, 498.
— tolylester 372, 422.
— tribromoxybenzylester 897.
— trinitrophenylester 345.
— tritolylmethylester 724.
— tritylester 721.
Thioessigsäure-äthoxyphenylester 862.
— chlorphenylester 326, 327.
— dibromacetoxyphenylester 865.
— methoxyphenylester 862.
— naphthylester 623, 661.
— phenylester 310.
— tetrabromacetoxybenzylester 902.
— tolylester 421.
— tritylester 721.
Thio-fenchylalkohol 72.
— formamidphenyläther 309.
— glykolsäurethiocarbonsäurebenzhydrylester 681.
— guajacol 793.
Thioharnstoffcarbonsäure-phenylester 160.
— tolylester 356.
Thiohydrochinon 859.
Thiohydrochinon-acetat 862.
— äthyläther 859.
— äthylätheracetat 862.
— äthylätherbenzyläther 860.
— diacetat 862.
— diäthyläther 859.
— dimethyläther 859.
— methyläther 859.
— methylätheracetat 862.
— methylätherbenzyläther 860.
— methylätherphenyläther 860.
— oxyphenyläther 860.
— phenyläther 859.
— tolyläther 860.
Thiokohlensäure-äthylamidbenzylhydroxylamid 443.
— äthylesterphenylester 160, 311.
— allylamidbenzylhydroxylamid 443.
— benzylesteramid 460.
— benzylesterureid 460.
— bisbromnaphthylester 651.
— bisbromphenylester 200.
— bornylesteramid 80, 84, 86.
— dinaphthylester 645.
— diphenylester 160, 311.
— dithymylester 538.
— ditolylester 398.
— fenchylesteramid 71.
— menthylesteramid 36.
— methylamidbenzylhydroxylamid 443.
— nitrobenzylesteramid 468, 469.
Thiokohlensäure-phenylesteramid 161, 312.
— phenylesterchlorid 161, 311.
— phenylesterdimethylamid 161.
— phenylesterureid 312.
Thio-kresol 370, 388, 416.
— mesitol 521.
— naphthol 621, 657.
Thionkohlensäure-äthylphenylester 160.
— bisbromnaphthylester 651.
— bisbromphenylester 200.
— dinaphthylester 645.
— diphenylester 160.
— ditolylester 398.
— phenylesterchlorid 161.
Thionylbenzylhydroxylamin 443.
Thio-phenol 294.
— phenolglykosid 308.
— phosphorigsäurephenylesterdichlorid 178.
Thiophosphorsäure-bischlorphenylesteramid 188.
— bischlorphenylesterchlorid 188.
— dinaphthylesteramid 648.
— diphenylester 181.
— diphenylesteramid 181.
— diphenylesterchlorid 181.
— diphenylesterdiäthylamid 181.
— ditolylesteramid 402.
— ditolylesterchlorid 402.
— naphthylesterdiamid 648.
— phenylester 180.
— phenylesteramid 181.
— phenylesterdiamid 181.
— phenylesterdichlorid 181.
— triphenylester 181.
— trischlorphenylester 188.
Thio-pikrinsäure 344.
— propionamidphenyläther 310.
— pseudocumenol 517.
— resorcin 834.
Thioresorcin-äthyläther 833.
— methyläther 833.
Thioschwefelsäure-benzylester 439.
— dichlordioxyphenylester 1092.
— dioxynaphthylester 1133.
— dioxyphenylester 1092.
— nitrobenzylester 449, 450, 452.
Thio-thymol 543.
— urethancarbonsäurephenylester 160.
— xylenol 491, 493, 497.
Thujamenthol 44.
Thujyl-alkohol 68.
— chloride 69.
Thujylxanthogensäuremethylester 69.
Thymohydrochinon 945.
Thymol 532; (Bezeichnung) 2; Menthanol aus — 42.
Thymolglycerein 535.
Thymomenthol 42.
Thymotinalkohol 949.
Thymoxy-acetaldehyddiäthylacetal 537.
— buttersäure 538.
— essigsäure 538.
— fumarsäure 539.
— isobuttersäure 538.
— isovaleriansäure 539.
— propionsäure 538.
— styrol 563.
Thymyl-acetat 537.
— ätherglykolsäure 538.
— mercaptan 543.
— phosphorsäure 539.
— phosphorsäuredichlorid 539.
— schwefelsaures Kalium 539.
Thyresol 557.
Tolubenzyl-alkohol 484, 494, 498.
— mercaptan 494.
— phenol 686.
— rhodanid 485, 494, 498.
Toluhydrochinon 874; (Bezeichnung) 3.
Toluylen-bissulfonbuttersäure 874.
— bissulfonessigsäure 873.
— hydrat 683.
Tolyl- s. auch Kresyl-.
Tolyl-acetat 355, 379, 397.
— acetonyläther 355, 378, 396.
— acetonylsulfid 421.
— acetonylsulfon 421.
— acetylsulfid 421.
— ätherglykolsäure 356, 379, 398.
— äthermilchsäure 356, 380, 399.
— äthylalkohol 508, 509.
— benzyläther 433, 434.
— benzylcarbinol 687.
— benzylselenid 470.
— benzylsulfon 455.
— butylalkohol 549, 550.
— carbäthoxyacetonyldisulfoxyd 372, 426.
— carbinol 484, 494, 498.
— chloracetylsulfid 421.
— cyclohexanol 584.
— dimethylphenylsulfid 484, 491, 497.
— fenchol, tertiäres 593.
— glykosid 355, 379, 396.
— mercaptan 370, 388, 416.
— naphthyläther 642.

Tolyl-naphthylsulfid 622, 658, 659.
- nitrobenzyläther 451.
— oxalat 397.
Tolyloxy- s. Kresoxy-.
Tolyl-phosphat 401.
- phosphorsäure 401.
-- propylalkohol 525, 544.
- rhodanid 372, 422.
schwefelsäure 358, 401.
- selenmercaptan 427.
- styryläther 564.
Tolylsulfon-acetamidoxim 372, 423.
acetamidoximbenzyläther 443.
acetessigsäureäthylester 425.
- aceton 421.
Tolylsulfonacetylcarbamidsäure-äthylester 423.
isoamylester 423.
isobutylester 423.
Tolylsulfon-acetylharnstoff 423.
acetylurethan 423.
äthbenylamidoxim 372, 423.
äthylalkohol 371, 419.
— benzyloximinoessigsäurenitril 443.
brenzweinsäure 424.
bromessigsäurebromamid 424.
-- buttersäure 424.
- chloressigsäurechloramid 424.
Tolylsulfoncyanform-aldoxim 422.
— aldoximbenzyläther 443.
Tolylsulfondithiopropylenglykol-diisoamyläther 371, 420.
-- diphenyläther 420.
Tolylsulfon-essigsäure 372, 422.
- essigsäureäthylester 423.
— essigsäureamid 372, 388. 423.
- - essigsäurebromamid 423.
— essigsäurenitril 372, 389, 423.
isobuttersäure 424.
-- malonäthylestersäure 424.
Tolylsulfonnaphthylsulfon-aceton 661.
— acetonimid 661.
— acetonoxim 661.
— iminopropan 661.
— oximinopropan 661.
Tolylsulfon-oximinoessigsäurenitril 422.
— propionsäure 424.
— thioessigsäureamid 389, 423.
Tolylthioaceton 421.
Tolylthio-essigsäure 372, 422.
- glykolsäure 372, 422.
glykolsäuredibromid 422.
hydracrylsäure 424.
lävulinsäure 425.
propionsäure 424.
-- sulfonacetessigester 372. 426.
Traubensäuredibornylester 85.
Tri- s. auch Tris-.
Triacetoxy-dimethylbenzol 1117.
methylbenzol 1109, 1111. 1112.
naphthalin 1133, 1134.
-- trimethylbenzol 1126.
Triacetyl-chrysarobin 1142.
chrysophanhydranthron 1142.
resorcinoxalein 811.
Triäthoxy-benzol 1082, 1089, 1103.
dimethylbenzol 1117.
Triäthoxytriphenyl-seleniumhydroxyd 871.
sulfoniumchlorid 862.
sulfoniumhydroxyd 862.
Triäthylphloroglucin 1129.
Triazo- s. Azido-.
Tribenzoylpurpurogallin 1077.
Tribenzyl-arsenit 439.
carbinol 723.
oxybenzol 1103.
- oxydimethylbenzol 1117.
- phosphat 439.
-- sulfinhydroxyd 457.
sulfoniumhydroxyd 457.
Tribornylborat 81, 85.
Tribromacetoxy-dimethylbenzol 482. 489, 496.
— methylbenzol 361, 362. 383, 408, 409.
— trimethylbenzol 515.
Tribromäthoxy-äthylbenzol 471.
- methylbenzol 383.
- - tritan 719.
Tribrom-äthylphenyläther 150.
— anethol 570.
— anetholdibromid 502.
— anisol 205.
— brenzcatechin 785.
Tribrombrenzcatechin-dimethyläther 786.
— essigsäure 786.
- methyläther 786.
Tribromdiacetoxy-äthylbenzol 904, 905.
- dibenzyl 1003.
- dimethylbenzol 909, 910, 914.
- methylbenzol 895, 897. 900.
Tribromdiacetoxypropenylbenzol 960.
Tribromdiäthylphenol 545.
Tribromdijod-oxydimethylbenzol 483, 490.
— xylenol 483. 490.
Tribromdimethoxy-acetoxypropylbenzol 1123.
äthoxypropylbenzol 1122.
diphenylacenaphthylen 1061.
propenylbenzol 960.
propylbenzol 922.
vinylphenanthren 1040.
Tribromdimethyl-chinitrol 482. 489, 496.
- naphthylcarbinol 669.
Tribromdinitro-methoxydiphenylbutan 689.
phenetol 263.
phenol 263.
phenylacetat 263.
Tribromdioxy-äthylbenzol 902, 904.
dibenzyl 1002.
dimethylbenzol 909, 913.
dimethyldiphenyl 1010.
methoxypropylbenzol 1122, 1123.
methylbenzol 876, 881, 888, 894. 895, 896, 899.
propenylbenzol 960.
Tribrom-essigsäurebornylester 82.
- eugenol 968.
- eugenoldibromid 924.
guajacol 786.
.. hydrochinon 854.
isobutyryloxytrimethylbenzol 515.
- isoeugenol 960.
Tribromisoeugenol-dibromid 924.
-- methyläther 960.
Tribromjod-acetoxymethylbenzol 384.
- dioxydimethylbenzol 910.
kresol 384.
oxyacetoxydimethylbenzol 910.
oxyäthoxydimethylbenzol 910.
- oxydimethylbenzol 490.
oxymethylbenzol 384.
xylenol 490.
Tribrom-kresol 361, 383, 408.
- menthanol 28.
- mesitol 519. 520.
Tribrommethoxy-acetoxymethylbenzol 894, 900.
— acetoxypropylbenzol 922.
— äthoxymethoxypropenylbenzol 960.
- äthoxypropylbenzol 922. 923.

Tribrommethoxy-diacetoxy-propylbenzol 1122.
- dimethylbenzol 489.
- methylbenzol 409.
-- propenylbenzol 565, 570.
- propylbenzol 499, 501.
trimethylbenzol 515.
Tribrommethyl-chinitrol 408.
- methoäthylcyclohexanol 28.
- phenylcarbinol 476.
- phenylsulfon 313.
Tribromnaphthol 652.
Tribromnitro-acetoxymethyl-benzol 386.
— anisol 248.
- brenzcatechindimethyläther 790.
- kresol 368, 386, 414.
- naphthol 655.
- oxyäthylbenzol 475.
oxymethylbenzol 368, 386, 414.
— oxynaphthalin 655.
— phenetol 248.
- phenol 248.
— phenylpropionat 248.
- resorcin 826.
— veratrol 790.
Tribromorcin 888.
Tribromoxyacetoxy-äthyl-benzol 904.
— dibenzyl 1002.
-- dimethylbenzol 909, 914. 919.
methylbenzol 894, 897, 899.
- propylbenzol 927.
Tribromoxyäthoxy-äthyl-benzol 905.
dimethylbenzol 913.
- methoxypropenylbenzol 960.
Tribromoxyäthylbenzol 471, 473, 476.
Tribromoxybenzyl-acetat 894, 897, 899.
- alkohol 894, 895, 896, 899.
- bromid 363, 384, 409.
— chlorid 383.
— jodid 384.
— rhodanid 897.
Tribromoxybrommethyl-benzyl-acetat 909, 914.
— alkohol 909, 918.
Tribromoxy-butylbenzol 522.
- diäthylbenzol 545.
— dimethoxypropylbenzol 1122.
— dimethoxytrimethylbenzol 1125.
— dimethylbenzol 480, 482, 485, 489, 493, 496, 499.
— ditan 677.
— hydrochinon 1090.
Tribromoxy-jodmethylbenzyl-acetat 910.
- jodmethylbenzylalkohol 910.
Tribromoxymethoxy-acet-oxypropylbenzol 1122.
äthoxypropylbenzol 1122.
äthylbenzol 904.
allylbenzol 968.
dimethylbenzol 909, 913, 918.
- methylbenzol 894, 899.
propenylbenzol 960.
propylbenzol 922.
trimethylbenzol 938.
Tribromoxymethyl-benzol 361, 383, 408.
benzylacetat 909, 914, 919.
benzylalkohol 909, 913.
isopropylbenzol 526.
Tribromoxy-naphthalin 652.
phenoxyessigsäure 786.
-- phenyläthylalkohol 904.
phenylbutan 522.
-- phenylnitromethan 386.
— propylbenzol 501.
- rhodanmethylbenzol 897.
- styrol 562.
trimethylbenzol 509, 513, 515, 519, 520.
trimethylnaphthalin 669.
- tritan 713, 719.
- vinylbenzol 562.
Tribrom-phenetol 203, 205.
— phenol 203.
Tribromphenoxy-äthan 150.
äthylen 150.
- essigsäure 205.
essigsäureäthylester 205.
- essigsäureamid 205.
Tribromphenylacetat 205.
Tribromphenylätherglykol-säure 205.
- säureäthylester 205.
— säureamid 205.
Tribromphenyl-äthylalkohol 476.
- benzyläther 432.
— propionat 205.
Tribrom-phloroglucin 1105.
— propenylbrenzcatechin 960.
— propenylveratrol 960.
- pseudocumenol 513, 515.
- pseudocumylacetat 515.
— pseudocumylisobutyrat 515.
— pyrogallol 1085.
Tribrompyrogallol-triäthyl-äther 1085.
— trimethyläther 1085.
Tribrom-resorcin 822.
— saligenin 894, 895.
— saligenindiacetat 895.
— tetrabromoxyphenylbutan 523.
Tribrom-tribromoxyphenyl-butan 523.
trioxydimethylbenzol 1115, 1117.
trioxytrimethylbenzol 1125.
tritanol 719.
- tritylperchlorat 719.
- tritylpolysulfat 719.
- veratrol 786.
vinylphenyläther 150.
xylenol 480, 482, 485, 489, 493, 496, 499.
Tricarvacrylphosphat 531.
Trichloracetaldehyd-cinnamylacetal 571.
- thymylacetal 537.
-- tolylacetal 396.
Trichlor-acetoxymethylbenzol 404.
äthoxytritan 718.
äthylidendinaphthol 1055.
- äthylidendiveratrol 1172.
anethol 569.
- anisol 192.
bisacetoxynaphthyläthan 1055.
bisäthoxynaphthyläthan 1055.
bisdimethoxyphenyläthan 1172.
bisdinitrooxyphenyläthan 1008.
bisnitrodimethoxyphenyl-äthan 1172.
bisnitrooxyphenyläthan 1007.
- bisoxydimethylphenyl-äthan 1018.
- bisoxynaphthyläthan 1055.
bisoxyphenyläthan 1006.
— brenzcatechin 783.
-- brenzcatechindimethyläther 784.
-- brenzcatechinmethyläther 783.
- bromhydrochinon 853.
— bromphenol 202.
— cyclohexandiol 741.
- dimethoxyphenyljodid-chlorid 856.
- dinitroanisol 261.
- dinitrophenetol 261.
— dioxydiphenyl 992.
- dioxymethylbenzol 872, 875, 881, 888.
— dithymolyläthan 1021.
Trichloressigsäure-benzylester 436.
— bornylester 82.
-- menthylester 33.
— phenylester 154.
— thymylester 537.
Trichlorguajacol 783.

Trichlor-hydrochinon 850.
— jodhydrochinondimethyläther 856.
— jodosohydrochinondimethyläther 856.
— jodphenetol 209.
— jodphenol 209.
— kresol 382, 404, 540.
— kresorcin 872.
Trichlormethoxy-acetoxyäthylbenzol 903, 904.
phenylpropan 500.
propenylbenzol 569.
propylbenzol 500.
Trichlormethyl-chinitrol 404.
dimethylphenylcarbinol 545.
methoäthylcyclohexadienon 533, 540.
methoxyphenylcarbinacetat 903, 904.
methoxyphenylcarbinol 903, 904.
naphthylphosphorsäuredichlorid 667.
phenylcarbinol 476.
styrylcarbinol 576.
tolylcarbinol 508.
Trichlornaphthol 613, 650.
Trichlornitro-anisol 242.
brenzcatechindimethyläther 790.
phenetol 243.
phenol 242.
phenylpropionat 242.
veratrol 790.
Trichlororcin 888.
Trichloroxy-äthylbenzol 476.
— äthylcinnamyläther 571.
— äthylphenylsulfid 305.
— äthylthymyläther 537.
äthyltolyläther 396.
butenylbenzol 576.
butinylbenzol 588.
— dimethyläthylbenzol 545.
— hydrochinon 1089.
Trichloroxyhydrochinonacetat 1090.
— crotonsäureäthylester 1090.
dimethylätheracetat 1090.
— methylätherdiacetat 1090.
— triacetat 1090.
Trichloroxy-methoxyäthylbenzol 903, 904.
— methyläthylbenzol 508.
— methylbenzol 382, 404.
— naphthalin 613, 650.
— phenoxyäthylen 845.
— phenylbutin 588.
— phenylbutylen 576.
— tritan 718.
Trichlor-phenetol 190, 192.
— phenol 190.
Trichlorphenoxyäthylen 150.
Trichlorphenoxy-essigsäure 192.
— essigsäureäthylester 192.
Trichlorphenyl-acetat 190, 192.
— ätherglykolsäure 192.
ätherglykolsäureäthylester 192.
äthylalkohol 476.
benzyläther 432.
butyrat 192.
— isovalerianat 192.
propionat 192.
— tetrachlorphenylcarbonat 193.
Trichlor-phloroglucin 1104.
— pyrogallol 1084.
resorcin 820.
— resorcindimethyläther 820.
thymol 540.
trimethylcyclohexadienol 96.
tritanol 718.
— tritylperchlorat 718.
tritylpolysulfat 718.
veratrol 784.
vinylphenyläther 150.
Trijod-äthoxytritan 720.
anisol 212.
dioxymethylbenzol 889.
— kresol 385.
— methylphenylbenzyläther 434.
— nitroanisol 251.
orcin 889.
— oxymethylbenzol 385.
— oxytritan 720.
— phenetol 211, 212.
— phenol 211.
phenylacetat 211, 212.
— phenylbenzyläther 433.
— resorcin 823.
— tritanol 720.
— tritylpolysulfat 720.
Trimethoxy-acetoxytritan 1180.
— allylbenzol 1131.
— benzol 1081, 1088, 1101, 1108.
— dimethoxyphenylnaphthalin 1191.
— dimethylbenzol 1116.
— methylbenzol 1111, 1112.
— phenanthren 1140, 1141.
— phenylnaphthylcarbinol 1178.
— propenylbenzol 1129, 1130.
— propylbenzol 1118, 1119, 1120.
Trimethoxytrimethyltriphenylsulfonium-chlorid 878.
— hydroxyd 882.
Trimethoxytriphenylselenoniumhydroxyd 871.
Trimethoxytriphenylsulfoniumhydroxyd 862.
Trimethoxytritanol 1179, 1180.
Trimethyl-äthobutylolcyclopenten 95.
— äthopentenylolcyclohexen 107.
äthylolcyclopentan 44.
äthylolcyclopentanol 750.
äthylolcyclopenten 66, 67.
benzhydrol 689.
benzylalkohol 547.
benzylbicycloheptanol 592.
bicycloheptandiol 755.
bicycloheptanol 69, 70, 72 (vgl. 1285), 91.
bicycloheptanthiol 72.
bicycloheptenol 100.
bicycloheptyldioxyphenylsulfon 1091.
bisoxybenzylbenzol 1049.
cycloheptanol 24.
cycloheptenol 54.
cyclohexanol 21, 22.
— cyclohexenol 50.
cyclopentanol 19.
dichlormethylcyclohexadienol 98.
diphenylsulfid 484, 491, 497, 521.
Trimethylen-bisbenzylsulfid 458.
bisbenzylsulfon 458.
bisnaphthylsulfon 660.
— bisphenylsulfon 303.
— bistolylsulfon 371, 420.
— dieugenol 965.
Trimethylenglykol-äthylphenyläther 147.
— bismethoxyallylphenyläther 965.
— bismethoxyphenyläther 773.
— dinaphthyläther 607, 642.
— diphenyläther 147.
— ditolyläther 354, 395.
— methylphenyläther 147.
— phenyläther 147.
Trimethyl-hydrochinon 931.
— methoäthylolcyclopentanol 751.
methobutenylolcyclohexen 103.
— methopentenylolcyclohexen 104.
— methopropylbicycloheptanol 95.
Trimethylmethopropylolcyclopentanol 751.
— cyclopenten 94.
Trimethylmethylol-bicycloheptan 93.
— bicycloheptanol 755.
— bicyclohepten 102.

Trimethylmethylol-cyclohexanol 749.
— cyclohexen 66.
— cyclopentan 23.
cyclopenten 51.
Trimethylphenol 509, 518.
Trimethylphenyl-acetylenylbicycloheptanol 691.
äthylalkohol 550; s. auch Pseudocumyläthylalkohol.
bicycloheptanol 591, 592.
mercaptan 521; s. auch Pseudocumylmercaptan.
naphthylsulfid 623, 659.
Trimethyl-phloroglucin 1125.
— phloroglucindicarbonsäurediäthylester 1127.
phloroglucindikohlensäurediäthylester 1127.
propenylbicycloheptanol 103.
propylbicycloheptanol 95.
resorcin 930, 931; s. auch Mesorcin.
— tolylbicycloheptanol 593.
Trinaphthyl-arsenit 648.
— borat 611, 648.
— carbinol 737, 738; Dichlorid 736.
— phosphat 611, 647.
Trinitro-acetoxymethylbenzol 388.
— äthoxymethylbenzol 388.
— äthoxynaphthalin 620. 656.
anisol 264, 288.
Trinitrobrenzcatechin-diäthyläther 792.
— dimethyläther 792.
— methylätherbromäthyläther 792.
Trinitro-diäthylphenol 545.
dimethoxypropylbenzol 925.
— dioxymethylbenzol 890.
Trinitrodiphenyl-äther 255. 291.
sulfid 343.
— sulfon 345.
Trinitrohydrochinon-diäthyläther 859.
dimethyläther 858.
Trinitrokresol 369, 387.
Trinitromethoxy-butylbenzol 525.
dimethylbenzol 497.
diphenyläther 772.
methylbenzol 369, 388.
naphthalin 620, 656, 664.
Trinitro-naphthol 619, 620.
— naphthyloxyessigsäure 657.
— orcin 890.
Trinitrooxydiäthylbenzol 545.
Trinitrooxy-dimethylbenzol 493.
— diphenyl 673.
ditan 677.
methylbenzol 369, 387.
methylbutylbenzol 550.
— naphthalin 619, 620.
trimethyltriphenylmethan 724.
— tritan 720.
Trinitro-phenetol 264, 290.
— phenol 264, 265.
Trinitrophenoxy-dimethylnaphthalin 669.
essigsäureäthylester 291.
— phenyljodidchlorid 291.
Trinitrophenyl-benzyläther 433.
mercaptan 344.
natriumsuperoxyd 291.
nitrobenzyläther 451.
— rhodanid 345.
Trinitro-phloroglucin 1106.
— resorcin 830.
Trinitroresorcin-äthyläther 833.
— diäthyläther 833.
diessigsäure 833.
dimethyläther 832, 833.
methyläther 832.
— methyläthyläther 833.
Trinitro-sulfobenzid 345.
thiophenol 344.
tritanol 720.
veratrol 792.
— xylenol 493.
Trioxy-äthobutylbenzol 1129.
äthylbenzol 1113.
anthracen, Triacetat 1139. 1140.
— anthracendihydrid 1138, 1139.
anthranol. Tetraacetat 1176.
— benzol 1071, 1087, 1092; Derivate s. auch 1108.
— butylbenzol 1127.
dimethoxytritan 1192.
dimethylbenzol 1115, 1116.
dimethyltriphenylmethan 1147.
— diphenyläther 1089.
diphenylcarbinol s. Trioxybenzhydrol.
diphenylmethan 1135.
diphenylpropan 1137.
ditan 1135.
— hexamethoxytritan 1210.
mesitylen 1125.
— methobutylbenzol 1128.
— methylbenzol 1109, 1112.
— methylmethobutylbenzol 1129.
— methyltriphenylmethan 1146, 1147.
Trioxy-naphthalin 1132, 1133. 1134.
— oxybenzylhydrinden. Dimethyläther 1175.
phenanthren 1141; Methylätherdiacetat 1140: s. auch Methoxydiacetoxyphenanthren.
phenylbutan 1127.
— phenylhexan 1129.
— phenylnaphthalin 1142.
phenylpentan 1128.
— phenylpropan 1124.
— phenylsulfonbenzol 1158.
— propylbenzol 1119, 1124.
tetramethylbenzol 1128.
— tetraphenylbutan 1150.
toluol 1109, 1112.
— tolylpentan 1129.
triäthylbenzol 1129.
trimethylbenzol 1125, 1127.
— triphenylcarbinol s. Trioxytritanol.
— triphenylmethan 1143, 1144, 1145.
— tritan 1143, 1144. 1145.
Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$ 1068.
— $C_nH_{2n-2}O_3$ 1070.
$C_nH_{2n-4}O_3$ 1071.
$C_nH_{2n-6}O_3$ 1071.
$C_nH_{2n-8}O_3$ 1129.
— $C_nH_{2n-12}O_3$ 1132.
— $C_nH_{2n-14}O_3$ 1135.
— $C_nH_{2n-16}O_3$ 1138.
$C_nH_{2n-18}O_3$ 1139.
— $C_nH_{2n-20}O_3$ 1142.
— $C_nH_{2n-22}O_3$ 1143.
— $C_nH_{2n-26}O_3$ 1149.
$C_nH_{2n-28}O_3$ 1149.
— $C_nH_{2n-30}O_3$ 1150.
$C_nH_{2n-34}O_3$ 1150.
— $C_nH_{2n-40}O_3$ 1150.
Trioxyvinylphenanthren, Trimethyläther 1143.
Triphenanthrylphosphat 706.
Triphenoxybenzol 1103.
Triphenyl-äthylalkohol 721.
— äthylenglykol 1046.
— antimonit 182.
— arsenit 182.
borat 183.
bromdioxyphenylmethan 1057.
— bromnitrooxyphenylmethan 732.
— carbinol 713.
— chlordioxyphenylmethan 1057.
— cyclopentandiol 1051.
— dibromoxyphenylmethan 731.
— dichloroxyphenylmethan 731.

Triphenyl-dihydroanthranol 738.
— dioxyphenylmethan 1057.
Triphenylmethyl- s. auch Trityl-.
Triphenyl-methylperchlorat 717.
— methyltriphenylcarbinol 738.
— nitrooxyphenylmethan 732.
— orthoacetat 153.
orthoformiat 152.
oxyphenylanthracendihydrid 739.
oxyphenylmethan 731.
pentenylacetat 727.
phenol 731.
— phosphat 179.
— phosphit 177.
— phosphitjodmethylat 177.
— propylalkohol 723.
— tetrathiophosphat 182.
thiophosphat 181.
— trithiophosphat 182.
— trithiophosphit 178.
— trithioselenophosphat 182.
— vinylacetat 726.
Triphloroglucichlorid 1100.
Triphloroglucid 1100.
Tripseudocumylphosphit 511.
Trisacetoxy-naphthyläthan 1150.
— phenyläthan 1146.
Trisäthoxyphenyl-phosphat 782.
— selenoniumhydroxyd 871.
sulfoniumhydroxyd 862.
Trisantalylphosphat 558.
Trisbenzylsulfon-äthan 460.
— hexan 459.
— methylheptan 459.
pentan 459.
Trisbenzylthio-äthan 460.
— hydrochinon 1189.
— methan 460.
Trisbromphenyl-carbinol 719.
— dibromoxyphenylmethan 731.
— orthoacetat 200.
— phosphat 201.
Tris-butylphenylphosphat 524.
— chlornaphthylphosphat 649.
Trischlorphenyl-carbinol 718.
— phosphat 188.
— phosphit 187.
— phosphitjodmethylat 188.
— selenophosphat 188.
— thiophosphat 188.
Tris-diacetoxyphenyläthan 1206, 1207.
— dimethoxyphenylsulfoniumchlorid 1092.
Tris-dinitromethylphenylcarbinol 724.
— dioxyphenyläthan 1206; Hexaacetat 1207; polymeres Monoacetat 1207.
— diphenylylcarbinol 738.
isopropylphenylphosphat 504.
jodphenylcarbinol 720.
Trismethoxydimethylphenylsulfoniumchlorid 911.
Trismethoxymethylphenylsulfonium-chlorid 878.
— hydroxyd 882.
Trismethoxyphenyl-phosphat 782.
phosphit 781.
— selenoniumhydroxyd 871.
sulfoniumhydroxyd 862.
Tris-naphthylsulfonpropan 660.
— nitromethylphenylcarbinol 724.
Trisnitrophenyl-carbinol 720.
— orthoacetat 219.
orthoformiat 219. 233.
phosphat 222, 237.
Trisoxykresoxypropyl-amin 358.
— aminoxyd 358.
Trisoxynaphthyläthan 1150.
Trisoxyphenyl-äthan 1146.
carbinol, Derivate 1179, 1180.
— orthoacetat 816.
— phosphat 819, 849.
Trisoxytolyläthan 1148.
Trisphenylsulfon-äthan 306, 310.
— brommethan 313.
— chlormethan 313.
— methan 310.
— propan 304.
Trisphenylthio-äthan 306, 310.
— hydrochinon 1189.
— hydrochinondiacetat 1189.
— methan 309.
— propan 307.
Tristolylsulfonpropan 371. 420.
Trisulfhydrylbenzol 1107.
Tritanol 713.
Trithioallophansäurebenzylester 462.
Trithiokohlensäure-dicyclohexylester 8.
— diphenylester 313.
Trithioorthoameisensäure-tribenzylester 460.
— triphenylester 309.
Trithioorthoessigsäure-tribenzylester 460.
— triphenylester 310.
Trithiophloroglucin 1107.
Trithio-phosphorigsäuretriphenylester 178.
— phosphorsäuretriphenylester 182.
— selenophosphorsäuretriphenylester 182.
Trithymylphosphat 539.
Tritolyl-antimonit 358. 381. 402.
— arsenit 358, 381, 402.
borat 381.
— carbinol 723.
methylnitrat 724.
— methylperchlorat 724.
methylrhodanid 724.
— methylsulfat 724.
orthoacetat 355, 379, 397.
orthoformiat 397.
phosphat 358, 401.
phosphit 381, 401.
phosphitjodmethylat 381.
Trityl- s. auch Triphenylmethyl-.
Trityl-acetat 716.
— acetylsulfid 721.
brenzcatechin 1057.
— perchlorat 717.
— phenol 731.
— rhodanid 721.
Trixenylcarbinol 738.

U.

Ureidoäthyldimethylphenyläther 488.

V.

Valeriansäure-benzylester 436.
— bornylester 79, 83.
isobornylester 88.
menthylester 33.
Validol 33.
Vanillylalkohol 1113.
Veratralbisphloroglucintrimethyläther 1209.
Veratrol 771; (Bezeichnung) 3.
Veratrylalkohol 1113.
Verbindung $(C_3H_4O)_x$ 886.
— $C_5H_{10}O_2$ 739.
— $C_5H_3O_2Cl_3$ 1110.
— $C_5H_4O_3Br_2$ 1079.
— $C_6H_2Br_8$ 1079.
— $C_6H_4O_3$ 1078.
— $(C_6H_4S_2)_x$ 867.
— C_6OCl_8 194.
— $C_6H_2O_3Br_4$ 1079.
— $(C_6H_4OI_2)_3$ 118.
— $(C_6H_4O_2S_2)_x$ 810.
— $C_6H_5O_6B_3$ 183.
— $C_6H_5O_3NS$ 315.
— $(C_7H_4O_3)_x$ 813, 843.
$(C_7H_6O_3)_x$ 1100.

Verbindung $C_7H_4O_6N_3Br_4$ 363.
$(C_8H_4O_4)x$ 812, 843.
$(C_8H_8O)x$ 910.
$(C_8H_8S_2)x$ 914, 919.
$C_8H_{10}O_2$ 912.
$C_8H_{12}O$ oder $(C_8H_{12}O)_2$ 1126.
$C_8H_8O_2Br_2$ 150, 908.
$C_8H_8O_4Br_4$ 1079.
$C_8H_9O_2N$ 440.
$C_8H_9O_3Br$ 199.
$C_8H_5O_8N_2Br$ 1007.
$C_8H_{10}O_2Cl_6I_2S_2$ 868.
$C_8H_7Br_5$ 758.
$C_9H_{10}O$ 168.
$(C_9H_{10}O)_2$ 933.
$(C_9H_{10}S_2)x$ 914, 919.
$C_9H_{12}O_2$ 886.
$C_9H_{16}O$ 50. 54.
$(C_9H_6OBr_2)x$ 934.
$C_9H_{10}O_2Br_2$ 515.
C_9H_9OBrS 307.
$C_9H_{11}O_4SNa$ 571.
$(C_{10}H_6O_4)x$ 768, 843.
$(C_{10}H_{12}S_2)x$ 919.
$C_{10}H_{16}O$ 1070.
$C_{10}H_{18}O$ 65, 67. 92.
$C_{10}H_{18}Br_2$ 76.
$C_{10}H_{20}O$ 46.
$C_{10}H_8O_6Br_2$ 818.
$C_{10}H_9O_2I$ 640.
$C_{10}H_{13}O_4ClBr_4$ 1079.
$C_{11}H_8O_4$ 980.
$(C_{11}H_{14}S_2)x$ 919.
$C_{11}H_{16}O$ 556.
$C_{11}H_{18}O$ 102.
$C_{11}H_{13}O_2Br$ 510.
$C_{11}H_{20}OCl_2$ 47.
$C_{11}H_{20}OBr_2$ 47.
$C_{12}H_{14}O_7$ 1102.
$C_{12}H_{18}O$ 553.
$C_{12}H_{22}O_9$ 1187.
$C_{12}H_4O_4Br_4$ 786.
$C_{12}H_{10}O_3S$ 176.
$C_{12}H_{13}O_5Br_3$ 966.
$C_{12}H_{14}O_3Br_2$ 166.
$C_{12}H_{20}O_3Br_2$ 28.
$C_{12}H_6O_3Br_2S$ 871.
$C_{12}H_8N_2Cl_2S_3$ 341.
$C_{12}H_9OClSe$ 345.
$C_{12}H_{11}O_5NS_2$ 315.
$C_{13}H_{12}O_2$ 800.
$C_{13}H_5O_4Cl_5$ 783.
$C_{13}H_9O_4N$ 692.
$C_{13}H_{12}O_3S$ 622, 658.
$C_{14}H_{10}$ 696.
$C_{14}H_8O_5$ 812.
$C_{14}H_{10}O_6$ 812.
$C_{14}H_{12}O$ 699.
$C_{14}H_{12}O_2$ 1023.
$C_{14}H_{12}O_3$ 810.
$C_{14}H_{18}O_8$ 1188.
$C_{14}H_{22}O_3$ 1079.
$C_{14}H_6O_2Cl_{12}$ 1023.
$C_{14}H_{10}O_2Br_4$ 1010.
Verbindung $C_{14}H_{15}O_4NBr_4$ 1079.
$C_{15}H_{12}O_3$ 153.
$C_{15}H_{12}O_4$ 886.
$C_{15}H_{16}O_3$ 139.
$C_{15}H_{16}O_8$ 1100.
$C_{15}H_{26}O$ 104, 105. 106.
$C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ 1024.
$C_{15}H_{14}O_2S_2$ 466.
$C_{15}H_{14}O_3S$ 455.
$C_{16}H_{10}O_3$ 162.
$C_{16}H_{12}O_6$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ 768.
$C_{16}H_{14}O_6$ oder $C_{16}H_{12}O_6$ 768.
$C_{16}H_{14}S$ oder $C_{16}H_{16}S$ 908.
$(C_{16}H_{14}S_2)x$ 919.
$C_{16}H_{16}O_2$ 476, 907.
$C_{16}H_{16}O_6$ 1080.
$C_{16}H_{16}S$ oder $C_{16}H_{14}S$ 908.
$C_{16}H_{24}O_2$ oder $C_8H_{12}O$ 1126.
$C_{16}H_{28}O_2$ 557.
$C_{16}H_{13}O_2Br$ 704.
$C_{16}H_{13}O_4Cl$ 843.
$C_{16}H_{16}O_3S$ 455, 457.
$C_{16}H_{16}O_5N_2$ oder $C_{16}H_{20}O_5N_2$ 814.
$C_{16}H_{20}O_5N_2$ oder $C_{16}H_{18}O_5N_2$ 814.
$C_{16}H_{21}OBr_3$ 952.
$C_{16}H_{22}O_2S$ 299.
$C_{16}H_{14}O_3Br_2S$ 457.
$(C_{17}H_{18})x$ 1029.
$C_{17}H_{22}$ 592.
$C_{17}H_{20}O_3$ 141.
$C_{17}H_{18}O_8Cl_2$ 949.
$C_{17}H_{24}O_2S$ 454.
$C_{17}H_{39}N_2I_2P$ 177.
$C_{18}H_{12}S$ 300.
$C_{18}H_{14}O_4$ 153, 810.
$C_{18}H_{16}O_4$ 1023.
$C_{18}H_{20}O_4$ 886.
$C_{18}H_{12}O_3I_6$ 118.
$C_{18}H_{13}O_2Br_5$ 1038.
$C_{18}H_{14}O_2Br_4$ 1038.
$C_{18}H_{14}O_{14}Br_{12}$ 1085.
$C_{18}H_{15}O_3N$ 137.
$C_{18}H_{15}O_6N$ 799.
$C_{18}H_{16}O_2Br_4$ 515.
$C_{18}H_{19}O_6Cl$ 1201.
$C_{18}H_{20}O_5S_4$ 298.
$C_{18}H_{21}O_6N$ 1102.
$C_{18}H_4O_6Cl_3Br_{11}$ 1079.
$C_{18}H_{20}O_4Br_2S_2$ 422.
$C_{18}H_{10}O_6$ 605.
$C_{19}H_{12}O_6$ 811.
$C_{19}H_8O_6Br_4$ 811.
$C_{19}H_{11}O_2Br_7$ 1043.
$C_{19}H_{14}O_6Cl_4$ 1024.
$C_{19}H_{17}O_5N_3$ 363.
$C_{19}H_{16}O_4N_3Br$ 363.
$C_{20}H_{10}O_2$ 1052.
$C_{20}H_{12}O_3$ 1052.
$C_{20}H_{12}O_4$ 640.
Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$ 640.
$C_{20}H_{14}O_7$ 812.
$C_{20}H_{14}O_8$ 605.
$C_{20}H_{16}O_6$ 1206.
$C_{20}H_{18}O$ 722.
$C_{20}H_{18}O_2$ 800.
$C_{20}H_{24}O_2$ 946.
$C_{20}H_8O_{10}N_4$ 1052.
$C_{20}H_7O_6Br_8$ 1206.
$C_{20}H_{10}O_6Br_6$ 1206, 1207.
$C_{20}H_{10}O_7Br_4$ 812.
$C_{20}H_{10}O_{10}N_2$ 812.
$C_{20}H_{12}O_{11}N_2$ 812.
$C_{20}H_{24}O_2I_2$ 536.
$C_{20}H_{24}O_2BrI$ 540.
$C_{21}H_{12}O_6$ 812.
$C_{21}H_{14}O$ 631.
$C_{21}H_{14}O_2$ 1054.
$C_{21}H_{16}O_2$ 1054.
$C_{21}H_{20}O_4$ 767.
$C_{21}H_{22}O_6$ 149.
$C_{21}H_{24}O_4$ 767.
$C_{21}H_{24}O_6$ 1080.
$C_{21}H_{13}ON$ 1054.
$C_{21}H_{16}O_4Br_4$ 767.
$C_{21}H_{19}O_5N$ 886.
$C_{21}H_{20}O_4Br_4$ 767.
$C_{22}H_{12}O_2$ 606.
$C_{22}H_{14}O_3$ 606, 640.
$C_{22}H_{16}O$ 605, 728.
$C_{22}H_{16}O_4$ 979.
$C_{22}H_{26}O_2$ 1031.
$C_{22}H_{10}O_2Cl_2$ 606.
$C_{22}H_{10}O_2Br_2$ 606.
$C_{22}H_{10}O_4N_4$ 618.
$C_{22}H_{15}OCl$ 640.
$C_{22}H_{14}O_8Cl_7I$ 767.
$C_{23}H_{16}O_3$ 605.
$C_{24}H_{18}O_5$ 811.
$C_{24}H_{20}O_{10}$ oder $C_{24}H_{22}O_{10}$ 768.
$C_{24}H_{22}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{10}$ 768.
$C_{24}H_{30}O_4$ 768.
$C_{24}H_{30}O_6$ 1080.
$C_{24}H_{20}O_6S_2$ 176.
$C_{24}H_{22}O_9Br_{14}$ 1078.
$C_{24}H_{27}O_{10}N$ 818.
$C_{24}H_{31}O_6Br$ 1119.
$C_{24}H_{20}O_4N_3S_2$ 340.
$C_{24}H_{22}O_9Cl_3Br_{11}$ 1078.
$C_{25}H_{22}O_3N_2$ 438.
$C_{26}H_{18}O_4$ 800.
$C_{26}H_{18}O_4 + 1/2\, H_2O$ 1184.
$C_{26}H_{18}O_9$ 812.
$C_{26}H_{20}O_{10}$ 812.
$C_{26}H_{24}O_2$ oder $C_{26}H_{26}O_2$ 1055.
$C_{26}H_{26}O_2$ oder $C_{26}H_{24}O_2$ 1055.
$C_{26}H_{16}O_{13}N_2$ 812.
$C_{26}H_{24}O_2Br_4$ 1056.
$C_{26}H_{24}O_2Br_6$ 1054.
$C_{26}H_{24}O_2I_4$ 1056.
$C_{26}H_{24}O_2Br_2I_4$ 1054.

Verbindung $C_{27}H_{24}O_3$ 1150.
— $C_{27}H_{30}O_3$ 519.
— $C_{27}H_{36}O_4$ 768.
— $C_{28}H_{22}O_{10}$ 812.
— $C_{28}H_{26}O_7$ 815.
— $C_{28}H_{10}O_4Cl_8$ 1032.
— $C_{28}H_{28}O_4Br_2S_4$ 426.
— $C_{30}H_{20}O_4$ 1033.
— $C_{30}H_{22}O$ 1065.
— $C_{30}H_{26}O_3$ 1150.
— $C_{30}H_{28}O$ 1063.
— $C_{30}H_{50}O$ 595.
— $C_{30}H_{34}O_9Cl_3Br_{11}$ 1078.
— $C_{31}H_{50}O_3$ 671.
— $C_{32}H_{22}O_3$ 1150.
— $C_{32}H_{22}O_5$ 1040.
— $C_{32}H_{28}O_5$ 1183.
— $C_{32}H_{31}O_2$ 1060.
— $C_{32}H_{20}O_8S_2$ 175.
— $C_{33}H_{52}O_4$ 671.
— $C_{33}H_{18}O_6Cl_3Br_3$ 988.
— $C_{34}H_{24}O_8S_2$ 175.
— $C_{35}H_{54}O_5$ 672.
— $C_{35}H_{68}O$ 96.
— $C_{35}H_{33}O_5N$ 892.
— $C_{36}H_{28}O_6$ 149.
— $C_{36}H_{24}O_{10}S_2$ 176.
— $C_{36}H_{20}O_{10}Br_4S_2$ 176.
— $C_{38}H_{30}O_7N_4S_3$ 455.
— $C_{44}H_{54}O_4$ 1031.
Verbindung $C_{44}H_{24}O_8S_3$ 175.
— $C_{44}H_{26}O_{20}N_6S_3$ 175.
— $C_{44}H_{32}O_{16}N_6S_2$ 175.
— $C_{46}H_{46}O_7$ 1148.
— $C_{48}H_{36}O_{18}N_6S_2$ 175.
— $C_{96}H_{74}O$ 1029.
Verde italiano 230.
Vinyl- s. auch Äthenyl-.
Vinyl-anisol 560, 561.
— brenzcatechin 954.
Vinylidendiphenyläther 150.
Vinyl-phenetol 561.
— phenol 560, 561.
— phenoxyessigsäure 560.
— phenylcarbinol 572.
— trisphenylsulfid 306.
— trisphenylsulfon 306.

W.

Weinsäure-dimenthylester 38, 39.
— diphenylester 169.
— menthylester 39.
Wollgrün 639.

X.

Xanthogallol 1078; Anilinderivat 1079; Toluidinderivat 1079.
Xanthogallolsäure 1079.
Xenyl-carbinol 681, 682.
— fluorenol 733.
— mercaptan 674.
— thioessigsäure 674.
— thioglykolsäure 674.
Xylenol 480, 485, 486, 492 (vgl. 1285), 494.
Xylohydrochinon 915.
Xylopikrinsäure 493.
Xylorcin 912, 918.
Xylyl- s. auch Tolubenzyl-.
Xylylen-bisbenzylsulfid 911, 914, 919.
— bisbenzylsulfon 911, 914, 919.
— bisbenzylsulfoxyd 919.
— dimercaptan 910, 914, 919.
— dirhodanid 911, 915, 920.
— glykol 910, 914, 919.
Xylylphenol 686.

Z.

Zimtalkohol 570.
Zimtalkoholdibromid 504.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 132 Zeile 13 v. o. ersetze den Satz: „Beim Erwärmen ...... (GUSTAVSON, DEMJANOW)" durch: „Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol: GUSTAVSON, DEMJANOW, Ж. **21**, 344".

„ 136 „ 28 v. u. nach: „**190**, 337)" schalte ein: „Neben viel 2.3-Dibrom- und wenig 1.2-Dibrom-2-methyl-butan bei der Einw. von Brom auf Dimethyl-äthyl-carbinol (IPATJEW, Ж. **27**, 358)".

„ 137 „ 21 v. o. statt: „bei 50°" lies: „erst unterhalb 52°, dann unterhalb 40°".

„ 142 „ 22 v. u. ist zu streichen.

„ 148 „ 17–15 v. u. statt: „beim Erwärmen .... Brom" lies: „bei allmählichem Eintragen von 162 g Brom in 100 g Dimethyl-propyl-carbinol anfangs bei 50–55°, später bei 35–40°".

„ 157 „ 23 v. u. statt: „$C_7H_{15}Br$" lies: „3-Brom-3-äthyl-pentan".

„ 157 „ 23 v. u. statt: „beim Erwärmen .... Brom auf" lies: „bei allmählichem Eintragen von 62 g Brom in 44 g Triäthyl-carbinol bei".

„ 249 „ 21 v. o. statt: „ALMEDINGEN" lies: „LERMONTOWA".

„ 249 „ 19 v. u. hinter: „MEDINGEN" füge hinzu: „Ж. **13**. 392; **15**, 2".

„ 283 „ 25 v. o. ergänze: „$Y(CH_3O_4S)_3 + 9H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Di(CH_3O_4S)_3 + 9H_2O$. Rote Nadeln. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Er(CH_3O_4S)_3 + 9H_2O$. Rote zerfließliche Nadeln. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Pb(CH_3O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln und Prismen. Löslich in Alkohol (ALÉN, *Öf. Sv.* **1880**, No. 8, S. 13; *J.* **1883**, 1237)".

„ 326 „ 12 v. o., sowie im folgenden Text, statt: „MARSCHAND" lies: „MARCHAND". — Über Salze der Äthylschwefelsäure sind noch folgende Angaben zu verzeichnen: „$NH_4C_2H_5O_4S + 2KC_2H_5O_4S$. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (ALÉN, *Öf. Sv.* **1880**, No. 8, S. 24). — $Cu(C_2H_5O_4S)_2 + 4H_2O$. Tafeln oder Prismen. Rhombisch bipyramidal (HIORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 85; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 123). — $AgC_2H_5O_4S + H_2O$. Schuppen. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Mg(C_2H_5O_4S)_2 + 5H_2O$. Blätter. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Sr(C_2H_5O_4S)_2 + H_2O$. Blätter (ALÉN). — $Zn(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (HIORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 84; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 122). — $Zn(C_2H_5O_4S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Cd(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen. Monoklin prismatisch (HIORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 84; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 122). — $Cd(C_2H_5O_4S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Löslich in Alkohol (ALÉN, *Öf. Sv.* **1880**, No. 8, S. 35). — $Y(C_2H_5O_4S)_3 + 9H_2O$. Hexagonale (TOPSÖE, *Öf. Sv.* **1880**, No. 8, S. 47). Prismen. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $La(C_2H_5O_4S)_3 + 9(?)H_2O$. Hexagonale (TOPSÖE) Prismen. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Ce(C_2H_5O_4S)_3 + 9H_2O$. Hexagonal (TOPSÖE). Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Er(C_2H_5O_4S)_3 + 9H_2O$. Rosenrote Krystalle. Hexagonal (TOPSÖE; TANATAR; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 769). — Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Fe(C_2H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Blaßgrüne Tafeln oder Prismen (ALÉN, *Öf. Sv.*

1880, No. 8, S. 38). — $Co(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (HIORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 85). — $Co(C_2H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Braunrote Krystalle. Löslich in Alkohol (ALÉN). — $Ni(C_2H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Grüne Krystalle. Löslich in Alkohol (ALÉN)".

Seite 326 Zeile 6 v. u. statt: „BENEDIKS" lies: „BENEDICKS.

„ 345 „ 10 v. u. statt: HAMBURG" lies: „HAMBERG".

„ 376 „ 14 v. u. hinter: „Blätter (W., *A.* **93**, 122)". Füge zu: „Monoklin sphenoidisch (HIORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 85; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 245)".

„ 402 „ 1 v. o. Von der Isoamylschwefelsäure sind noch folgende Salze zu verzeichnen: „$NaC_5H_{11}O_4S + {}^1/_2H_2O$. Schüppchen (ALÉN, *Öf. Sv.* **1880**, No. 8, S. 49). — $KC_5H_{11}O_4S$. Tafeln und Nadeln (ALÉN). — $Be(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Zerfließliche Schüppchen (ALÉN). — $Ca(C_5H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Blätter, Tafeln oder Schuppen (ALÉN). — $Sr(C_5H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Blätter oder Schuppen (ALÉN). — $Zn(C_5H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Schuppen (ALÉN). — $Cd(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Schüppchen (ALÉN). — $Fe(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Blaßgrüne Blätter (ALÉN). — $Co(C_5H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Schüppchen (ALÉN). — $Ni(C_5H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Grüne Schuppen oder Blätter (ALÉN)".

„ 464 „ 18 v. o. statt: „1,88" lies: „1,48809".

„ 574. zwischen Zeile 7 und 8 v. o. schalte ein: „Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol unter Zusatz von 3% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1278; *Bl.* [3] **11**, 752). Aus Chlordimethyläther durch Erhitzen mit Methylalkohol (FAVRE, *C. r.* **119**, 285; *Bl.* [3] **11**, 880, 881)".

„ 574 „ „ 1 und 2 v. u. schalte ein: „Entsteht (in Form des Hydrats) durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Alkohol unter Zusatz von 4% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1278; *Bl.* [3] **11**, 752)".

„ 575 Zeile 1 v. o. schalte ein: „Aus Chlormethyl-äthyl-äther durch Erhitzen mit Alkohol (FAVRE, *C. r.* **119**, 285; *Bl.* [3] **11**, 880, 881)".

„ 575 „ 5 v. o. nach: „(DELÉPINE, *C. r.* **131**, 685). —" schalte ein: „$C_5H_{12}O_2 + H_2O$. Flüssig. Kp_{757}: 74—75°; D^{15}: 0,8338; löslich in 15 Tln. Wasser von 20°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (TR., CA.)".

„ 575, zwischen Zeile 16 und 17 v. o. schalte ein: „Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Propylalkohol unter Zusatz von 2% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1278; *Bl.* [3] **11**, 754). Aus Chlormethyl-propyl-äther durch Erhitzen mit Propylalkohol (FAVRE, *C. r.* **119**, 285, 286; *Bl.* [3] **11**, 880, 881)".

„ 575 Zeile 19 v. o. füge zu: „— $C_7H_{16}O_2 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Formaldehyd-dipropyl-acetal mit Wasser (T., C.). Flüssig. Kp: 90°; D^{14}: 0,8661 (T., C.)".

„ 575 „ 29 v. u. vor: „Kp" schalte ein: „*B.* Aus Methylenchlorid und Natriumisopropylat (ARNHOLD, *A.* **240**, 199). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Isopropylalkohol unter Zusatz von 2% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1279; *Bl.* [3] **11**, 754)".

„ 575, zwischen Zeile 28 und 29 v. u. schalte ein: „— $C_7H_{16}O_2 + H_2O$. Flüssig. Kp: 79—80° (T., C.)".

„ 575 Zeile 4 v. u. vor: „Flüssig" schalte ein: „*B.* Aus Methylenchlorid und Natriumisobutylat (ARNHOLD, *A.* **240**, 199). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Isobutylalkohol unter Zusatz von 2% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1279; *Bl.* [3] **11**, 755). Aus Chlormethyl-isobutyl-äther durch Erhitzen mit Isobutylalkohol (FAVRE, *C. r.* **119**, 285, 286; *Bl.* [3] **11**, 880, 881). —"

Seite 575 Zeile 3 v. u. schalte ein: „D_4^{15}: 0,837; n^{19}: 1,400 (F.)“.
„ 575 „ 1 v. u. füge zu: „— $C_9H_{20}O_2 + H_2O$. Kp: 96°; D^{14}: 0,8491 (T., C.)“.
„ 576 „ 2 v. o. vor: „Kp“ schalte ein: „*B.* Aus Methylenchlorid und Natriumisoamylat (ARNHOLD, *A.* **240**, 200). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Isoamylalkohol unter Zusatz von 3% wasserfreiem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *C. r.* **118**, 1279; *Bl.* [3] **11**, 756). Aus Chlormethyl-isoamyl-äther durch Erhitzen mit Isoamylalkohol (FAVRE, *C. r.* **119**. 285, 286; *Bl.* [3] **11**. 880, 882). —“

Seite 576 Zeile 3 v. o. schalte ein: „D_4^{15}: 0,841; n^{19}: 1,412 (F.)“.
„ 576 „ 4 v. o. füge zu: „— $C_{11}H_{24}O_2 + H_2O$. Kp: 98° (T., C.)“.
„ 576 „ 15 v. o. füge zu: „— Bildet mit Wasser ein Hydrat $C_7H_{12}O_2 + H_2O$.“
„ 580 „ 24 v. u. schalte ein: „D_4^{15}: 1,1508; n^{19}: 1,389 (FAVRE)“.
„ 581 „ 13 v. o. vor: „DE GASPARI“ schalte ein: „FAVRE, *C. r.* **119**. 284. 285; *Bl.* [3] **11**, 880, 881;“.
„ 581 „ 16 v. o. nach: „(L., *A.* **330**, 123)“ schalte ein: „; D_4^{15}: 1,023; n^{19}: 1,401 (FAVRE)“.
„ 606 „ 26 v. o., 28 und 26 v. u. statt: „MANZELIUS“ lies: „MAUZELIUS“.
„ 606 „ 11 v. u. streiche: „Kp: 80°; D_4^{15}: 1,023 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 1096)“.
„ 613 „ 19—20 v. o. statt: „von welchen nur 2 Mol. unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{15}OCl$ (s. bei β-Naphthol, Syst. No. 538) reagieren“ lies: „von welchem nur 2 Mol. unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{15}OCl$ (ms-Chlormethyl-dinaphthopyran, Syst. No. 2376) reagieren“.
„ 634 „ 11 v. o. statt: „D: 1,576“ lies: „D^{15}: 1,576“.
„ 668 „ 14 v. u. hinter: „*B.* **21**, 1552“ schalte ein: *Öf. Sv.* **1890**, 437.
„ 720 „ 10 v. o. statt: „**Di-n-hexadecyl-keton**“ lies: „**Di-n-heptadecyl-keton**“.
„ 732 „ 2 v. u. statt: „Verbindung $C_6HCl_6O \cdot NH \cdot C_6H_5$“ lies: „Verbindung $C_7HOCl_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$“.
„ 770 „ 13 v. u. statt: „LANDRIEN“ lies: „LANDRIEU“.
„ 786 „ 23 v. u. statt: „200“ lies: „2000“.
„ 813 „ 20 v. u. statt: „wäßr.“ lies: „alkoh.-alkalischen“.
„ 872 „ 16 v. u. statt: PAŘÍŽEK. ŠULE“ lies: „PAŘÍŽEK, ŠULC“.
„ 872 „ 16 v. u. statt: „SULE“ lies: „ŠULC“.
„ 872 „ 5 v. u. statt: „CHODSUNSKÝ“ lies: „CHODOUNSKÝ“.

Zu Band II.

Seite 55 Zeile 9 v. o. statt: „$2H_2O$“ lies: „$2^1/_2 H_2O$ (?)“.
„ 60 „ 25 v. o. bei $Y_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$ füge zu: „D: 2,376 (TOPSÖE, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 5, S. 9)“.
„ 60 „ 31 v. o. bei $La_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$ füge zu: „Monoklin prismatisch (TOPSÖE, S. 5; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 457). D: 2,626.“
„ 60 „ 36 v. o. bei $Ce_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$ füge zu: „Monoklin prismatisch (TOPSÖE, S. 4; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**. 458). D: 2,657.“
„ 60 „ 15 v. u. bei $Er_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$ füge zu: „D: 2,620 (TOPSÖE. S. 8)“.
„ 99 „ 20 v. u. statt: „S. 96“ lies: „S. 102“.
„ 115 „ 13 v. o. schalte ein: „$Y(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$. Luftbeständige wasserhelle Krystalle. Triklin pinakoidal (TOPSÖE. *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 5, S. 37; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 74). D: 1,696 (T.). 100 Tle. Wasser von Zimmertemperatur lösen 10,14 Tle. (CLEVE, HÖGLUND, *Bl.* [2] **18**. 294)“.
„ 115 „ 16 v. o. schalte ein: „$La(C_2H_3O_2)_3 + 1^1/_2 H_2O$. Nädelchen (CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 199). —“
„ 115 „ 24 v. o. schalte ein: „$Pr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$ (BRAUNER, *Chem. N.* **77**, 161). Lauchgrün; monoklin prismatisch (SLAVÍK; vgl. *Groth. Ch. Kr.* **3**, 74, 769). — $Pr(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln (v. SCHEELE. *Z. a. Ch.* **18**, 363). —“
„ 115 „ 26 v. o. bei $Di(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$ füge zu: „Triklin pinakoidal (TOPSÖE. *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 5, S. 36; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 75). D: 1,892 (T.)“.
„ 115 „ 27 v. o. nach dem Strich schalte ein: „$Sm(C_2H_3O_2)_3$. D: 2,208 (CLEVE, *Öf. Sv.* **1885**, No. 1, S. 19. 27). —“

Seite 115 Zeile 31 v. o. Die Angaben über Erbiumacetat müssen lauten: „$Er(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$. Rosenrote Prismen. Triklin pinakoidal (TOPSÖE, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**. No. 5, S. 39; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 76). D: 2,114 (T.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther; 100 Tle. Wasser lösen bei 21,5° 16,1 Tle. (CLEVE, HÖGLUND, *Bl.* [2] **18**, 294). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: THOMSEN, *B.* **6**, 712". Statt: „*Eb*" lies: „*Er*".

„ 129, zwischen Zeile 3 und 4 v. u. schalte ein: „**γ-Chlor-n-propyl-ester, [γ-Chlor-propyl]-acetat** $C_5H_9O_2Cl = CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-1-brom-propan durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. geschmolzenem Kaliumacetat und etwas Eisessig auf dem Wasserbad (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1906**, 738 Anm.). — Flüssig. Kp_{747}: 163° bis 165°; D^{19}: 1,250 (H., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 261)".

„ 134 Zeile 10 v. o. streiche: „Kp: 140—145°".

„ 200 „ 30 v. o. füge zu: „(E., M., *A.* **343**, 293)".

„ 239 „ 13 v. o. muß lauten: „(WOLFF, *Z. a. Ch.* **45**, 110). — $Pr(C_3H_5O_2)_3 + H_2O$. Dünne glänzende Blätter (v. SCHEELE, *Z. a. Ch.* **18**, 364). — $Pr(C_3H_5O_2)_3 + 3H_2O$. Große Prismen (v. SCHEELE. *Z. a. Ch.* **18**, 364). Monokline Nadeln . . . . ."

„ 386 „ 7 v. u. statt: „Eläomargarinsäure" lies: „Eläostearinsäure".

„ 488 „ 6 v. o. streiche: „*C. r.* **132**, 553".

„ 488 „ 10 v. o. hinter: „F: 91°" füge zu: „(M., L.)".

„ 488 „ 25 v. o. statt: „*A. ch.* [8] 17, 560" lies: „*A. ch.* [8] 7, 560".

„ 497 „ 4 v. o. Die Formel der α-Eläostearinsäure ist: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$.

„ 497 „ 5 v. o. füge zu: „Zur Konstitution vgl. noch: MAJIMA, *B.* **42**, 674; NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 938".

„ 497 „ 16 v. o. ersetze die Formel durch: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$ (CH·CH überbrückt durch O_3) $CH\cdot CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$ (CH·CH überbrückt durch O_3).

„ 497 „ 20 v. o. Die Formel der β-Eläostearinsäure ist: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$.

„ 519 „ 28 v. o. schalte ein: „$Er(NH_4)_9(C_2O_4)_6 + 7^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle (CLEVE, HÖGLUND, *Bl.* [2] **18**, 296). —"

„ 520 „ 8 v. o. nach „— ●" schalte ein: „$(NH_4)_4[Zr(C_2O_4)_4] + 3$ oder $4H_2O$. Oktaeder (PAIJKULL, *Öf. Sv.* **1878**, No. 7, S. 58). —"

„ 520 „ 9 v. o. nach: „Monokline Krystalle. —" schalte ein: „$Na_4[Zr(C_2O_4)_4] + 3H_2O$. Kryställchen (P., *Öf. Sv.* **1878**, No. 7, S. 58). —"

„ 531 „ 28 v. u. schalte ein: „$[Pt(NH_3)_2]C_2O_4 + ^1/_2H_2O$. Schwarzgrüne Krystallaggregate (SÖDERBAUM, *Bl.* [2] **45**, 193). —"

„ 536 „ 3 v. u. statt: „*B.* **40**" lies: „*B.* **39**".

„ 607 „ 3 v. u. statt: „$9H_2O$" lies: „$4^1/_2(?)H_2O$".

„ 670 „ 27 v. o. statt: „Guajacolcarbonsäureester" lies: „Guajacolcarbonsäure".

„ 694 „ 2 v. o. nach: „1846" schalte ein: „Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236".

„ 728 „ 8 v. o. statt: „Rechtsmenthon" lies: „ein rechtsdrehendes p-Menthanon-(3)".

„ 841 „ 5 v. o. hinter: „$C_9H_{14}O$" schalte ein: „(Santoron, Syst. No. 612)".

Zu Band III.

Seite 31 Zeile 4 v. u. statt: „NORTHALL-LAURIC" lies: „NORTHALL-LAURIE".

„ 168 „ 8 v. o. bei $Y[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$ füge zu: „Triklin pinakoidal (TOPSÖE, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **2**, No. 5, S. 14; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 15). D: 2,544 (T.)".

„ 168 „ 9 v. o. bei $La[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$ füge zu: „Monoklin prismatisch (TOPSÖE, S. 12; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 13). D: 2,691 (T.). —"

„ 168 „ 10 v. o. bei $Ce[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$ füge zu: „Monoklin prismatisch (TOPSÖE, S. 13; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 13). D: 2,692 (T.)".

Seite 168 Zeile 10 v. o. schalte ein: „$Di[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Hellrote Nadeln (CLEVE, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 2, No. 8, S. 11). Rhombisch bipyramidal (TOPSÖE, S. 17; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 14). D: 2,697 (T.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (CL.)".

„ 168 „ 11 v. o. bei $Er[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$ füge zu: „Triklin pinakoidal (TOPSÖE, S. 16; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 14). D: 2,740 (T.)".

„ 168 „ 11 v. o. schalte ein: „$(HO)_3Th[Hg(SCN)(CN)_2] + H_2O$. Weißes Pulver (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 119). — $HO \cdot Th[Hg(SCN)(CN)_2]_3 + 12H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 119). —"

„ 168 „ 18 v. u. schalte ein: „$Mn[Hg(SCN)_4]$. Kleine Krystallkörner. Luftbeständig; leicht löslich in Wasser und Salzsäure (NORDSTRÖM, *Öf. Sv.* 1871, 470; *B.* 4, 989). —"

„ 168 „ 11 v. u. schalte ein: „$2Mn[Hg(SCN)_4] + Hg(SCN)_2 + 3H_2O$. Farblose Tafeln. Löslich in Wasser und Salzsäure (NORDSTRÖM, *Öf. Sv.* 1871, 470; *B.* 4, 989). —"

„ 182 „ 10 v. u. statt: „Syst. No. 4292" lies: „Syst. No. 4272".

„ 248 „ 28 v. u. statt: „Äther" lies: „Alkohol (vgl. KLASON, *Acta Universitatis Lundensis* 10, 2. Abt., V, S. 32.

„ 250 „ 30—31 v. o. lies: „Carbaminthioglykolsäure liefert beim Schmelzen Thioglykolsäure, Senfölessigsäure (Syst. No. 4298), NH_3, CO_2 und wenig Cyansäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 4; vgl. KL., *Öf. Sv.* 1877, No. 5, S. 60; NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69)".

„ 250, zwischen Zeile 4 und 5 v. u. schalte ein: „Rhodanessigsäure reagiert mit Rhodanwasserstoff, beim Vermischen ihrer äther. Lösungen oder beim Ansäuern der wäßr. Lösung ihrer Salze mit Schwefelsäure, unter Bildung von Rhodaninsäure $SC\langle{S-CH_2 \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298) und Cyansäure (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 10, No. 8, S. 11). Beim Erhitzen von rhodanessigsaurem Kalium mit Rhodankalium entstehen Dicyan, Dithiodiglykolsäure (Bd. III, S. 254) und ein dunkelroter Farbstoff, der auch aus rhodanessigsaurem Salz und Dicyan gebildet wird (KL., S. 9)".

„ 442 Zeile 13 v. u. statt: „vom Äthyldiol-cyclopropan ${CH_2 \atop CH_2}\rangle CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$" lies: „der Dioxy-Verbindung $C_5H_{10}O_2 = C_5H_8(OH)_2$ von unbekannter Konstitution (Bd. VI, S. 739)".

„ 485 „ 3 v. u. statt: „KOCHLER" lies: „KÖHLER".

„ 738 „ 1 v. o. nach: „Nadeln (aus $50\,^0/_0$iger Essigsäure)" schalte ein: „F: 175°".

„ 883, hinter Zeile 2 v. o. schalte ein: „**β.β.δ.δ-Tetrachlor-γ-oxy-α-oxo-butan-α.γ-dicarbonsäure** $C_6H_4O_6Cl_4 = HO_2C\cdot C(OH)(CHCl_2)\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Hydrat der 2.2.5.5-Tetrachlor-1-oxy-3.4-diketo-pentamethylen-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1428) zu".

Zu Band IV.

Seite 9, zwischen Zeile 12 und 13 v. o. schalte ein: „**Isopentanthiosulfonsäure** $C_5H_{12}O_2S_2 = C_5H_{11}\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Aus Isopentansulfonsäurechlorid und Natriumsulfid (WAHLSTEDT, *Acta Univers. Lund.* 18, 2. Abt., Abhandl. II). — $AgC_5H_{11}O_2S_2$. Voluminöse Fällung. Löslich in Ammoniak. Beständig gegen kalte verd. Salpetersäure. Färbt sich bei Belichtung, sowie durch Einw. von warmem Wasser dunkel".

„ 178 Zeile 21 v. o. statt: „JÄNICKE" lies: „JÄNECKE".

„ 211 „ 5 v. o. schalte ein: „**N-Allyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester** $C_7H_{11}O_3NS = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Jod-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. N-Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (LANGLET, *Öf. Sv.* 1892, 165). — Glasglänzende Blätter (aus heißem Wasser). F: 103°".

Seite 286 Zeile 5 v. u. schalte ein: „— Beim Kochen von salzsaurem β-Mercapto-äthylamin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht in geringer Ausbeute Thiomorpholin (Syst. No. 4190) (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **22** II, No. 1, S. 5)".

„ 340 „ 3 v. o. nach: „(DRECHSEL, *J. pr.* [2] **20**, 475)" schalte ein: „$Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Silberglänzende Schüppchen oder Prismen oder Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und in verd. Sauerstoffsäuren; zersetzt sich oberhalb 215° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 26). Addiert HCl, HBr, HI (W.). Die Lösung in überschüssiger Kalilauge zersetzt sich in der Wärme (W.)".

„ 340 „ 28 v. u. nach: „(KRAUT, *A.* **266**, 304)" schalte ein: „$2C_2H_5O_2N + PtCl_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder Würfel. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; F: 212° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 28). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (W., *Öf. Sv.* **1892**, 29). — $2C_2H_5O_2N + PtI_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 183° (Zers.) (W., *Öf. Sv.* **1892**, 29). — $Cl_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Schwefelgelbes unlösliches Pulver. Beständig gegen konz. Salpetersäure (W., *Öf. Sv.* **1892**, 32, 33). — $2C_2H_5O_2N + PtCl_4$. Goldglänzende Blätter. Leicht löslich in Alkohol. F: 206° (Zers.) (W., *Öf. Sv.* **1892**, 32). —"

„ 340 „ 27 v. u. nach: „(CAHOURS, *A.* **103**, 89)" schalte ein: „$Br_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Orangegelbes unlösliches Pulver. F: 207° (Zers.) (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 34). — $2C_2H_5O_2N + PtCl_2Br_2$. Orangegelbe Blätter (W., *Öf. Sv.* **1892**, 34). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_4$. Rote dünne Prismen oder kleine Würfel. F: 200° (Zers.); löslich in Alkohol (W., *Öf. Sv.* **1892**, 33). — $I_2Pt(C_2H_4O_2N)_2$. Dunkelrot, unlöslich (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35). — $2C_2H_5O_2N + PtBr_2I_2$. Jodfarbene Krystalle (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35)".

„ 340 „ 5 v. u. nach: „Leicht löslich in Alkohol (C., G.)" füge zu: „$2C_3H_7O_2N + PtCl_2$. Gelbweiß, unlöslich. Zersetzt sich oberhalb 200° (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 31)".

„ 342 „ 17 v. u. statt: „Pseudothiohydantoin" lies: „Thiohydantoin".

„ 342 „ 1 v. u. füge zu: „$2C_4H_9O_2N + PtCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 173°; unlöslich in Wasser und Alkohol; wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt (WALLIN, *Öf. Sv.* **1892**, 30). — $2C_4H_9O_2N + PtBr_2$. F: 190° (W., *Öf. Sv.* **1892**, 31). — $2C_4H_9O_2N + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 199°; unlöslich in Alkohol und Wasser (W., *Öf. Sv.* **1892**, 35). — $2C_4H_9O_2N + PtCl_2Br_2$. F: 185°; unlöslich in Alkohol und Wasser (W., *Öf. Sv.* **1892**, 36)".

Zu Band V.

Seite 19 Zeile 19—21 v. o. streiche den Satz: „Beim Erwärmen .... Ж. **21**, 344)".

„ 20 „ 24 v. o. statt: „BURATOW" lies: „BULATOW".

„ 118 „ 18 v. o. statt: „4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)" lies: „5-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)".

„ 118 „ 19 v. o. statt: „Syst. No. 739" lies: „Syst. No. 667".

„ 121 „ 25 v. o. hinter: „Kalilauge" schalte ein: „neben überwiegenden Mengen einer ungesättigten Säure, die bei der CO_2-Abspaltung durch Kochen mit Schwefelsäure den gleichen Kohlenwasserstoff liefert".

„ 168 „ 2 v. o. statt: „cyclohenanol" lies: „cyclohexanol".

„ 182 „ 18 v. o. schalte ein: „Dichten des festen und flüssigen Benzols bei verschiedenen Temperaturen: FLINK, *Öf. Sv.* **1883**, No. 5, S. 33".

„ 203 „ 28 v. o. statt: „0,0000998" lies: „0,000998" und statt: „0,000001334" lies: „0,00001334".

„ 259 „ 25 v. o. statt: „$D_{90,4}^{90,4}$" lies: „$D_4^{90,4}$".

„ 280 „ 3 v. o.: Die hier angegebene Bezifferung des Fulvens ist durch die folgende zu ersetzen: $\begin{matrix} HC=CH \\ {}^{2}\ \ \ \ {}^{1} \\ {}^{3}\ \ \ \ {}^{4} \\ HC=CH \end{matrix} \!>\! {}^{5}C:CH_2\ (\omega)$.

Seite **304** Zeile 22 v. u. statt: „Reaman“ lies: „Rayman“.
„ **359** „ 2. v. o. „statt: „Zinn“ lies: „Zinnchlorür“.
„ **383** „ 15 v. o. statt: „(Fittig, Glinzer, *A.* **136**, 311)“ lies: „(Beilstein, Yssel de Schepper, *A.* **137**, 302; Fittig, Ahrens, Mattheides, *A.* **147**, 29)“.
„ **383** „ 16 v. o. statt: „F., Ahrens, Mattheides, *A.* **147**, 29)“ lies: „(Beilstein, *A.* **133**, 41; Fittig, Glinzer, *A.* **136**, 311)“.
„ **407** „ 2 v. u. statt: „2866“ lies: „2566“.
„ **419** „ 26 v. u. statt: „30 g P_2O_5“ lies: „60 g P_2O_5“.
„ **420** „ 1 v. u. statt: „Walabum“ lies: „Walbaum“.
„ **509** „ 27 v. u. sowie Zeile 8 v. u., ferner Seite 529 Zeile 9 v. o. statt: „Pinakonan“ lies: „[d-Campher]-pinakonan“.
„ **509** „ 22 v. u. sowie Zeile 9 v. u., ferner Seite 529 Zeile 8 v. o. statt: „Dibrompinakonan“ lies: „Dibrom-[d-campher]-pinakonan“.
„ **509** „ 21 v. u. sowie Zeile 15 v. u., ferner Seite 528 Zeile 1 v. u. statt: „Chlorpinakonan“ lies: „Chlor-[d-campher]-pinakonan“.
„ **509** „ 12 v. u. sowie Seite 529 Zeile 8 v. o. statt: „Brompinakonan“ lies: „Brom-[d-campher]-pinakonan“.
„ **509** „ 25 v. u. sowie Zeile 18 v. u., Zeile 14 v. u., Zeile 11 v. u., Zeile 9 v. u., Zeile 7 v. u., ferner Seite 528 Zeile 3 v. u. und Seite 529 Zeile 7 v. o. statt: „Pinakonen“ lies: „[d-Campher]-pinakonen“.
„ **509** „ 15 v. u. sowie Seite 529 Zeile 1 v. o. statt: „Pinakonanol“ lies: „[d-Campher]-pinakonanol“.
„ **539** „ 8 v. o. statt: „lessen“ lies: „lefsen“.
„ **541** „ 24 v. o. vor: „D_4^{20}“ schalte ein: „D^{15}: 1,2078 (Atterberg, *Öf. Sv.* **1876**, No. 5, S. 6)“.
„ **541** „ 28—26 v. u. Den mit den Worten: „Beim Erwärmen von *α*-Chlor-naphthalin“ beginnenden Satz ersetze durch: „Beim Behandeln von *α*-Chlor-naphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 100° (Arnell, Dissert. [Upsala 1889], S. 8) oder mit Chlorsulfonsäure in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur (Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **61**, 285) entsteht fast nur 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1). Beim Erhitzen mit SO_3-haltiger Schwefelsäure auf 160° erhielt Arnell etwa gleiche Teile 4- und 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (vgl. auch Arm., Wynne)“.
„ **541** „ 20 v. u. statt: „3 At.-Gew. lies: „ungefähr 2 At.-Gew.“
„ **542** „ 30—28 v. u. Der erste Satz nach *B.* muß lauten: „Aus dem Chlorid der 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 (Cleve, *B.* **19**, 2181; **21**, 3274).
„ **542** „ 20 v. u. statt: „61,5° (C., *Bl.* [2] **29**, 415)“ lies: „61,5° (A., W.), 61° (C., *B.* **19**, 2181).
„ **542** „ 20—19 v. u. streiche: „In Alkohol sehr leicht löslich (C., *Bl.* [2] **29**, 415)“.
„ **549.** Zum Artikel **1.6-Dibrom-naphthalin** gehören noch folgende Angaben: „Entsteht neben einem bei 88° schmelzenden Tribromnaphthalin bei der Destillation von 6-Brom-naphthalin-sulfobromid-(1) mit PBr_5 (Forsling, *Öf. Sv.* **1891**, 394). — Nadeln (aus Eisessig). F: 56° (F.)“.
„ **550**, zwischen Zeile 20 und 21 v. o. schalte ein: „**1.6.x-Tribrom-naphthalin** $C_{10}H_5Br_3$. *B.* Neben 1.6-Dibrom-naphthalin bei der Destillation von 6-Brom-naphthalin-sulfobromid-(1) mit PBr_5 (Forsling, *Öf. Sv.* **1891**, 395). — Nadeln (aus Eisessig). F: 88°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig“.
„ **575** „ 5 v. u. statt: „$CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)}{CH_2\text{————————}CH_2}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$“ lies:
„$CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)}{CH_2\text{————————}CH_2}>C:C(CH_3)_2$“.
„ **605** Zeile 6 v. u. statt: „das Acetat dieser Verbindung“ lies: „*β*-Nitro-*α.α*-diphenyläthylen“.
„ **606** „ 1 v. o. statt: „oder dessen Acetylderivat“ lies: „*β*-Nitro-*α.α*-diphenyläthylen“.
„ **640**, vor Zeile 12 v. u. schalte ein: „**β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen** $C_{14}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C:CH\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. Konowalow, Jatzewitsch, *Ж.* **37**, 546; *C.* **1905** II, 825. — *B.* Bei

der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf α.α-Diphenyl-äthan in heißem Eisessig (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* **233**, 336). Beim Kochen von α.α-Diphenyläthan mit verd. Salpetersäure (D: 1,075) (K., J.). Beim Kochen von β-Nitro-α-oxy-α.α-diphenyl-äthan mit Acetylchlorid (A., R.; K., J.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). Trigonal (HINTZE, *A.* **233**, 337; *Z. Kr.* **13**, 604; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 122). F: 87—88° (A., R.; K., J.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Petroläther (A., R.). — Wird von CrO_3 in siedendem Eisessig zu Benzophenon oxydiert (A., R.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entstehen KNO_2 und Benzophenon (A., R.). Bei der Behandlung mit Natriumäthylat entsteht das Natriumsalz des β-Nitro-α-äthoxy-α.α-diphenyl-äthans (Bd. VI, S. 685) (K., J.)".

Seite 771 Spalte 1 vor: „Carvacryl (Radikal) 7" schalte ein: „Carpen 123".

Zu Band VI.

Seite 32 Zeile 17 v. o. statt: „$C_{10}H_{19}\cdot CH_2\cdot O\cdot R$" lies: „$C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot R$".

„ 51, vor No. 13 (Zeile 10 v. u.) schalte ein: „12a. ***1-Methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Sabinenalkohol*** $C_9H_{16}O$ = $H_2C-CH_2-C\cdot CH(CH_3)_2$ / $HO\cdot HC-CH-CH_2$. *B.* Durch Reduktion von linksdrehendem Sabinenketon $C_9H_{14}O$ (Syst. No. 616) mit Natrium und Alkohol, neben gesättigten Anteilen (SEMMLER, *B.* **35**, 2049; Die ätherischen Öle, Bd. II [Leipzig 1906], S. 291). — Kp: 198—203°. D: 0,9344. n_D: 1,4702".

„ 63 Zeile 1 v. u. streiche: „aktives".

„ 66 „ 22 v. o. statt: „$CH_3\cdot C-CH<$" lies: „$CH_3\cdot C-CH<$".

„ 88 „ 26 v. o. statt: „80 Tln. Wasser" lies: „80 Tln. Methylalkohol".

„ 113, zwischen Zeile 16 und 17 v. u. schalte ein: „Dichten des festen und flüssigen Phenols bei verschiedenen Temperaturen: FLINK, *Öf. Sv.* **1883**, No. 5, S. 33".

„ 113 Zeile 4 v. u. nach: „Innere Reibung" schalte ein: „KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649";.

„ 123 „ 20—22 v. u. den Satz: „Beim Erhitzen eines Gemisches ..... *A.* **194**, 122)" ersetze durch: „Über Produkte, die bei gemeinsamer Oxydation von 2 Mol.-Gew. Kresol und 1 Mol.-Gew. Phenol entstehen, vgl. CARO, *Z.* **1866**, 563; ZULKOWSKY, *B.* **10**, 1201; *A.* **194**, 122; *M.* **16**, 382".

„ 158 „ 28 v. o. statt: „$C_6H_5\cdot O\cdot CO$" lies: „$C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O$".

„ 197 „ 12 v. o. ist zu ersetzen durch:

„**Hexachlorphenol**" vom Schmelzpunkt 46° C_6OCl_6 s. S. 194, Zeile 1 von unten.

„**Hexachlorphenol**" vom Schmelzpunkt 106°, „**Pentachlorphenolchlor**" C_6OCl_6 s. Hexachlorcyclohexadienon, Syst. No. 620.

„ 214 „ 31 v. u. schalte ein: „Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649".

„ 223 „ 1 v. o. schalte ein: „Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649".

„ 227 „ 12 v. u. schalte ein: „Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649".

„ 429 „ 29 v. u. statt: „204,7°" lies: „205,1°".

„ 454 „ 24 v. o. schalte ein: „$C_{11}H_{17}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 220° (Zers.) (STRÖMHOLM, *Öf. Sv.* **1896**, 455). —"

„ 492 „ 3 v. u. statt: „6.3¹.6'.3'¹-Tetraoxy-2.3.4.2'.3'.4'-hexamethyl-diphenylmethan (Syst. No. 597)" lies: „4.4'.3¹.3'¹-Tetraoxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan (S. 1174)".

„ 567 „ 40 v. o. statt: „amphi-Dioxim" lies: „hochschmelzende Dioxim".

„ 961 „ 26 v. u. statt: „3, 288" lies: „2, 288".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Beilsteins Handbuch
der organischen Chemie

Vierte Auflage

Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend

Herausgegeben von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft

Bearbeitet von

Bernhard Prager und **Paul Jacobson** †, **Paul Schmidt** und **Dora Stern**

Erster Band:

Leitsätze für die systematische Anordnung — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen

Zweiter Band:

Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren

Dritter Band:

Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren

Vierter Band:

Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren — Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen — Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen

Fünfter Band:

Cyclische Kohlenwasserstoffe